

Das Verzeichniß aller bis jetzt erschienenen 264 Bände
des Neuen Schauplatzes der Künste und Handwerke
ist am Schluß des gegenwärtigen Bandes beigegeben,
enthält die Titel noch vieler einschlägiger Werke und
wird gefälliger Beachtung bestens empfohlen.

Neuer Schauplatz
der
Künste und Handwerke.
Mit
Berücksichtigung der neuesten Erfindungen.
Herausgegeben
von
einer Gesellschaft von Künstlern, Technologen und Professionisten.

Mit vielen Abbildungen.

1812

Zweihundertvierundsechszigster Band.
Chr. Heinr. Schmidt's Farbenfabrikation.

Weimar, 1864.
Bernhard Friedrich Voigt.

Die neuesten, wichtigsten

Fortschritte, Erfindungen und Verbesserungen

in der

Farbenfabrikation,

sowohl

in Bezug auf Erd- und Oxydfarben,

als auch

Lackfarben und Farbstoffe aus Harnsäure (Murexid), wie aus Steinkohlentheer (Anilinfarben) zum Färben und Drucken der Gewebe.

Von

Christ. Heinr. Schmidt.

Mit 17 Abbildungen.

Weimar, 1864.
Bernhard Friedrich Voigt.

Vorwort.

Schwerlich sind in irgend einem Industriezweige in der neuern Zeit wichtigere Fortschritte, Verbesserungen und Erfindungen gemacht worden, als in der Farbenfabrikation im Allgemeinen. Wir haben es deshalb für kein unverdienstliches Unternehmen gehalten, die neuesten Fortschritte und Verbesserungen, besonders im Gebiete der Erd- und Oxydfarben, sowie der Lackfarben für Maler, Staffirmaler, Illuminirer, Farbenhändler und Farbenfabrikanten aus ausländischen wie inländischen Journalen und oft theuren Werken zusammenzustellen und dabei auch über die Eigenschaften, die Bereitung und den Gebrauch der einzelnen Farben, sowie über die Prüfung derselben auf ihre Aechtheit und das Erkennen etwaiger Verfälschungen alle nöthige Auskunft zu geben; denn wenn auch diejenigen, welche in ihrem Geschäftsbetriebe Pigmente verarbeiten, dieselben unter den gegenwärtigen Verhältnissen nicht selbst darzustellen brauchen, so ist es doch um so nöthiger, daß sie die Bereitungsmethoden und die Bestandtheile derselben kennen, um einestheils beurtheilen zu können, ob beim Mischen mehrerer Pigmente die Grundbestandtheile derselben sich mit einander vertragen; ob ferner die Pigmente sich zur Wasser-, oder Oelmalerei ꝛc. besser eignen, und ob sie endlich Dauer versprechen, oder aber mehr, oder weniger vergänglich sind. Anderntheils ist es nicht allein für

Maler, Tapetenfabrikanten 2c., sondern auch für Farbenhändler und Farbenfabrikanten von großer Wichtigkeit, die Mittel und Wege zu kennen, wie man sich in Kürze von der Güte und Aechtheit der Pigmente überzeugt.

Zu den wichtigsten Erscheinungen im Gebiete der Farbwaaren gehören endlich die neuerfundenen und entdeckten prachtvollen Farbstoffe, welche zum Färben und Drucken der Gewebe aus der Harnsäure (Murexid) und aus dem Steinkohlentheer (Anilinfarben) erzeugt werden und auf der großen Londoner Industrieausstellung vom J. 1862 so reichlich vertreten waren. Auch über diese Farbstoffe ist hinsichtlich ihrer Darstellung alle bis jetzt mögliche Auskunft ertheilt und angeführt worden, wie weit es bis jetzt gelungen ist, sie haltbar, oder nicht, auf der Gewebsfaser zu befestigen und was den fernerweiten Fortschritten in diesem Fache noch vorbehalten bleibt.

Dieses Werk ist seinem Zwecke und seiner Ausführung nach als ein selbstständiges zu betrachten; inwiefern es aber die Fabrikationsmethoden vieler Erd- und Oxydfarben mittheilt, welche erst nach dem Jahre 1857 aufgetreten sind, wo die dritte Auflage des „vollständigen Farbenlaboratoriums" *) erschienen ist, kann man es auch als einen Nachtrag zu obigem Farbenlaboratorium betrachten, indem hier, wie dort, derselbe Plan verfolgt worden ist. —

*) Der ausführliche Titel dieses Werkes ist am Schlusse dieses Werkes zu finden. Die Verlagshandlung.

Inhaltsverzeichniß.

Seite

Erste Abtheilung.

Von den Erd- und Oxydfarben.

Erstes Kapitel.

Zweites Kapitel.

Drittes Kapitel.

Viertes Kapitel.

Fünftes Kapitel.

Sechstes Kapitel.

Siebentes Kapitel.

Zweite Abtheilung.

Von den Lackfarben und den Farbstoffen aus Harnsäure und aus Steinkohlentheer, welche in der neuesten Zeit zum Färben und Drucken der Gewebe benutzt werden.

Seite

Erste Abtheilung.

Von den Erd- und Oxydfarben.

Erstes Kapitel.

Von den weißen Farben.

Bleiweißfabrikation nach Versepuy.

Metallisches Blei wird im geschmolzenen Zustande durch ein Metallsieb in kaltes Wasser fließen gelassen und dadurch fein zertheilt. Man bringt es dann mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Wasser in einen Cylinder, der um seine horizontale Achse drehbar ist. Das Innere dieses Cylinders besteht ganz aus Blei. Man setzt den Cylinder in rasche Drehung, während zugleich ein Luftstrom durch denselben geleitet wird. Das Blei oxydirt sich dabei zu Bleioxyd, wozu die durch Reibung der Bleitheile an einander und durch Oxydation selbst hervorgebrachte Erwärmung, die bis 55 — 60° C. geht, sehr förderlich ist. Diese Operation dauert ungefähr 24 Stunden, worauf man die dickflüssige gelbliche Masse aus dem Cylinder herauszieht. Man vermischt sie mit dem doppelten Gewicht Wasser und bringt sie in einen andern Cylinder, in welchem ein Rührapparat sich rasch umdreht und in welchen man zugleich Kohlensäure leitet. Das Bleioxyd verbindet sich mit derselben und verwandelt

sich in Bleiweiß, was in 15 — 30 Minuten beendigt ist. (Le Génie industriel, Aug. 1853. S. 93.)

Neue Methode der Bleiweißfabrikation und über eine Ursache des Vergelbens der Bleiweiß-Oelanstriche von Dr. H. Grüneberg in Kalk bei Cöln.

Wood setzt nach seiner Methode gekörntes und mit Wasser befeuchtetes Blei in sechsseitigen, um ihre horizontale Achse rotirenden Cylindern, welche im Mittelpunkte ihrer beiden Böden Oeffnungen zur Cirkulation der Luft haben, der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit aus. Es bildet sich Bleioxydhydrat, welches von Zeit zu Zeit durch im Boden der Cylinder befindliche Sieböffnungen abgeschlämmt und sodann in einer besondern Operation mit Kohlensäure gesättigt wird.

Diesem Verfahren hat der Verf. specielle Aufmerksamkeit gewidmet; es scheiterte, weil sich während der Oxydation in den Cylindern neben dem gewünschten Bleioxydhydrat noch Bleisuperoxyd bildete, welches dem später durch Behandeln des Oxyds mit Kohlensäure erzeugten Bleiweiß als Superoxyd beigemengt blieb, da es in Bleiweiß nicht übergeführt werden kann. Es ertheilte dem erzielten Fabrikat einen röthlichen Schein. Daß der röthliche Schein des Bleiweißes von Superoxyd herrührte, wurde nachgewiesen durch Auflösen des fraglichen Bleiweißes in dünner Salpetersäure, Auswaschen des rothen Absatzes und Behandeln desselben mit Salzsäure und einem Goldblättchen. Das Goldblättchen wurde durch diese Behandlung sofort aufgelöst, ein Zeichen, daß Superoxyd zugegen war.

Der Verf. wählte für sein neues Bleiweißbereitungsverfahren das Princip von Wood zur Grundlage, d. h. er konstruirte horizontale sechsseitige Cylinder aus säurefestem Thon, in welchem er gekörntes Blei der Ro-

tation und während der Rotation der gleichzeitigen Einwirkung von atmosphärischer Luft, Essigsäure und Kohlensäure aussetzte. Die atmosphärische Luft passirte durch zwei Oeffnungen im Centrum der vertikalen Böden der Cylinder; die Essigsäure, wie auch die Kohlensäure wurden durch die hohle Achse derselben während der Rotation eingeführt. Zur Beschleunigung der Oxydation sind die inneren Wände der Cylinder mit Längsrippen versehen, welche ein mehreres Wenden und hierdurch eine gesteigerte Einwirkung der Luft auf die bedeutende Bleioberfläche bedingen. Durch diese gleichzeitige Einwirkung der atmosphärischen Luft, der Bleizuckerlösung und der Kohlensäure findet nun in den Cylindern der Proceß statt, der auch bei der Bildung des Bleiweißes nach der holländischen Methode vor sich geht, mit der Ausnahme, daß derselbe in den rotirenden Cylindern unter den allergünstigsten Bedingungen seinen Verlauf nimmt und deshalb bedeutend beschleunigt wird. Es wird den korrodirenden Stoffen, der Luft, der Bleizuckerlösung und der die letztere stets wirksam erhaltenden Kohlensäure eine möglichst große, sich stets erneuernde Bleioberfläche dargeboten und, da der Bleiweißbildungsproceß ja nur an der Oberfläche des Bleies vor sich geht, ein außergewöhnlich günstiges Resultat erhalten. Ein gegebenes Gewicht Blei, welches nach der holländischen Methode 8 Wochen erfordert, um in Bleiweiß verwandelt zu werden, erfordert nach der Methode des Verfassers zur vollständigen Umwandlung nur 8 Tage.

Die fortdauernde Bewegung der oxydirenden Masse, das dadurch bedingte Reiben der Bleikörner an einander, sowie die sich potenzirende chemische Aktion bringt die zur Beschleunigung des chemischen Processes erforderliche Wärme hervor und macht jede Krystallbildung des erzeugten Bleiweißes unmöglich. Das von Zeit zu Zeit aus den Cylindern mit dünner Bleizuckerlösung herausgespülte Bleiweiß wird von einer so außerordent-

lichen Feinheit gewonnen, daß ein nachheriges Mahlen und Schlämmen vollständig überflüssig ist.

Durch Hinzufügung der Bewegung zum chemischen Proceß der Bleiweißbildung wird so durch einen einzigen Proceß in jedem Zeittheilchen ein Fabrikat gebildet, welches nur noch ausgewaschen und getrocknet zu werden braucht, um fertig zu sein. Die Bildung von Bleisuperoxyd bei diesem Verfahren ist vollständig umgangen, weil das gebildete Bleioxydhydrat im status nascendi von der vorhandenen Bleizuckerlösung aufgenommen und durch die gleichzeitig vorhandene Kohlensäure sofort als Bleiweiß ausgeschieden wird, also nicht Zeit hat, noch Sauerstoff aufzunehmen.

So einfach und zweckentsprechend nun dieß Verfahren auch erscheinen mag, so ist dasselbe doch in der Ausführung mit manchen Schwierigkeiten verknüpft, und es kommt auf eine sorgsame Leitung des Oxydationsprocesses an.

Es muß Luft- und Kohlensäurezufluß während des Processes in gewissem geregelten Verhältniß stattfinden. Ein Ueberschuß von Kohlensäure erzeugt das nicht gewünschte neutrale kohlensaure Bleioxyd (PbO, CO_2); die Flüssigkeit in den Cylindern beginnt zu schäumen, und dieser Schaum hüllt die rotirenden Bleikörnchen der Art ein, daß sie der Einwirkung der Luft keine Oberfläche darbieten; der Oxydationsproceß stockt und die Ausbeute bleibt eine geringe.

Es muß die Verbindung $2(PbO, CO_2) + PbO, HO$ erzielt werden und zu diesem Behufe müssen die Cylinder stets in einem basischen Zustande erhalten werden. Man erkennt denselben leicht durch Prüfen des Inhalts mit Curcumapapier, welches gebräunt werden muß. Bei dieser Beschaffenheit läuft die gebildete Bleiweißmilch leicht von den Bleikörnern ab und legt hierdurch die Oberfläche derselben der Einwirkung der Luft frei, die Oxydation wird ungestört erhalten.

Es darf nie so viel Kohlensäure hinzutreten, daß das gebildete basisch-essigsaure Bleioxyd vollständig zer-

legt würde, aber doch so viel, daß stets ein dem Oxydationsproceß entsprechendes Quantum Bleiweiß abgeschieden wird. Es ist nun nicht möglich, hierin eine genaue Grenze zu halten, doch thut man gut, stets einen gewissen Ueberschuß von Bleioxydhydrat anzustreben, welcher, wie erwähnt, nach dem Aussüßen des basisch essigsauren Bleioxyds leicht durch seine Reaktion auf Curcumapapier zu entdecken ist. Dieser Ueberschuß von Bleioxydhydrat darf indessen nicht im Bleiweiß verbleiben, denn derselbe hat die eigenthümliche Eigenschaft, einen mit solchem Bleiweiß dargestellten Oelanstrich nach einigen Stunden gelb zu färben. Es bildet sich aus jenem PbO, HO mit den Fettsäuren des Leinöls eine Bleiseife, welche jenen mißfarbigen Ton hat und nur durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes und der Kohlensäure der Luft zerlegt, d. h. in kohlensaures Bleioxyd und sich abscheidende Fettsäuren verwandelt wird; hierdurch erhält dann freilich ein solcher Oelanstrich auch seine frühere Weiße wieder. Außerdem besitzt ein solches Bleiweiß, welches einen Ueberschuß von PbO, HO enthält, eine bedeutende specifische Schwere; es nähert sich, wie die Analyse ergab, der Zusammensetzung $3 (PbO, CO_2) + 2 (PbO, HO)$. Um diesen Ueberschuß von Bleioxydhydrat wieder auszugleichen, behandelt der Verfasser den erhaltenen Bleiweißschaum mit Kohlensäure, oder mit Essigsäure so lange, bis derselbe Curcumapapier nicht mehr bräunt; dann hat das Bleiweiß die Zusammensetzung $2 (PbO, CO_2) + (PbO, HO)$, eine feste Verbindung, welche keine basischen Eigenschaften mehr zeigt.

Freilich läßt sich diese Operation nicht in den Cylindern selbst vornehmen, sondern man spült stets das nach Rotation einiger Stunden erzeugte Bleiweiß mit dünner Bleizuckerlösung von dem gekörnten Blei ab und behandelt die erhaltene Bleiweißmilch im besondern Bottich, wie angegeben, mit dünner Essigsäure, oder mit einem Kohlensäurestrom. Der auf die eine oder andere Weise neutralisirte Bleiweißschlamm wird auf hohe Fäs-

ser gebracht und die Bleizuckerlösung durch Absetzen von dem festeren Schlamm getrennt, um aufs Neue bei dem Oxydationsproceß verwendet zu werden. Der Niederschlag wird mit vielem Wasser ausgewaschen und schließlich in einer Centrifugalmaschine von der größten Menge des eingeschlossenen Wassers befreit. Zu dieser Operation konnte der Verfasser eine Centrifuge gewöhnlicher Konstruktion mit durchbrochenen Wänden nicht gebrauchen, da das Bleiweiß sich bald als zäher Teig an die das Innere der Trommel auskleidende Leinwand anlegte und ein weiteres Durchdringen der Flüssigkeit nicht gestattete. Er kam deshalb auf den Gedanken, Wasser und Bleiweiß durch den Unterschied ihrer spec. Schwere zu trennen, sich stützend auf das Gesetz, daß die Centrifugalkraft der Körper proportional ihrer zunehmenden specifischen Schwere steigt. Er konstruirte eine Trommel ohne Oeffnungen in der Seitenwand und setzte in dieser eine Quantität Bleiweiß der Rotation aus. Es zeigte sich indessen bald, daß die Bleiweißmilch in der Trommel der der Trommel ertheilten Geschwindigkeit nicht sogleich zu folgen im Stande war; die trägere Flüssigkeit folgte der von außen bewegten Trommel nicht gleichmäßig, und das einmal abgesetzte Bleiweiß spülte sich hierdurch bald wieder ab. Diesen Uebelstand beseitigte der Verf. durch Fächer, welche in der Richtung des Radius auf die Seitenwände der Trommel eingesetzt wurden. Diese Fächer nehmen die Flüssigkeit ohne Weiteres mit, und nun geschah die Trennung vollständig in einem Zeitraume von 10 Minuten. Das specifisch schwerere Bleiweiß befand sich als fester Teig an den Wänden der Trommel, während das vorher darin enthaltene Wasser als klare Flüssigkeit über demselben stand und nach dem Anhalten des Apparates vom Boden desselben abgelassen werden konnte. Der erhaltene Bleiweißteig wurde in Töpfe gefüllt und erst an freier Luft, dann in einer Trockenkammer getrocknet.

Das nach dieser Methode dargestellte Bleiweiß ist in feuchtem Zustande bis zu dem Momente, wo es ver-

packt wird; es ist also die schädliche Einwirkung des Bleiweißstaubes auf die Gesundheit der Arbeiter vollständig vermieden. Fast die ganze Arbeit wird von Maschinen verrichtet. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt das Bleiweiß nicht die eckigen, von einer frühern Krystallisation herrührenden, theilweise durchscheinenden Stückchen, sondern äußerst feine kleine Kügelchen, welche kaum die Hälfte der des gewöhnlichen holländischen Bleiweißes an Größe erreichen. Dieselben sind vollständig undurchsichtig, und in diesen beiden Eigenschaften ist die ungewöhnliche Deckkraft dieses Fabrikates begründet. Die feine Vertheilung erlaubt, große Flächen mit einem geringen Gewicht der Substanz zu überdecken. Die Undurchsichtigkeit der einzelnen Partikelchen verhindert das Durchscheinen des Untergrundes. Das Fabrikat entspricht allen Anforderungen des Gebrauchs.

Die Zusammensetzung des Bleiweißes in den verschiedenen Stadien der Fabrikation wurde der Art ermittelt, daß von dem bei 120° C. getrockneten Bleiweiß ein Theil in dem von Geisler konstruirten Kohlensäurebestimmungsapparat mit Salpetersäure zerlegt und dann der Kohlensäureverlust durch das Gewicht bestimmt wurde; ein anderer, ebenfalls vorher getrockneter Theil wurde im bedeckten Porcellantiegel geschmolzen und durch Wägung der Gesammtverlust an Wasser und Kohlensäure bestimmt. Die durch den ersten Versuch gefundene Kohlensäure vom letzteren Gewichtsverlust in Abzug gebracht, ergab das vorhanden gewesene chemisch gebundene Wasser, aus welchem das Bleioxydhydrat, wie aus der Kohlensäure das kohlensaure Bleioxyd berechnet wurde.

Die Analyse des nach der Methode des Verfassers dargestellten Bleiweißes ergab:

PbO	86,34
CO_2	11,34
HO	2,32
	100,00.

Da die der Formel 2 (PbO, CO_2) + PbO, HO entsprechende Zusammensetzung berechnet

PbO	86,37
CO_2	11,32
HO	2,31
	100,00

ergeben würde, so ist aus dieser Analyse ersichtlich, daß das nach des Verfassers Methode dargestellte Bleiweiß noch einen Gehalt von 0,12 Proc. an neutralem kohlensauren Bleioxyd enthielt.

Nach dem Benson'schen, von Wöllner modificirten Verfahren füllt man fein gemahlene Glätte in lange horizontale Cylinder aus Holz, welche um ihre horizontale hohle Achse langsam rotiren. Die Glätte wird mit Wasser zu einem dünnen Brei gemengt und ein Zusatz von 1 Proc. Bleizucker gegeben. Während der Rotation strömt durch die hohle Achse dauernd Kohlensäure in die Cylinder, welche aus Kalk entwickelt wird. Um die Kohlensäure möglichst vollständig zu absorbiren, hängt man eine Anzahl Cylinder an einander, welche mit einander derart in Verbindung stehen, daß die in dem ersten Cylinder nicht absorbirte Kohlensäure in den zweiten Cylinder tritt, aus diesem in den folgenden und so fort, bis aus dem in dem Kokesofen erzeugten Gasgemenge fast sämmtliche Kohlensäure aufgenommen ist. Das während dieser Operation verdunstende Wasser wird von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt, so daß die Masse stets in halbflüssigem Zustande ist. Nach einigen Tagen ist sämmtliche Glätte in Bleiweiß verwandelt. Das erhaltene Produkt wird zwischen Mühlsteinen gemahlen, abgepreßt und getrocknet.

Dieses Verfahren hat der Verfasser dahin modificirt, daß er der Glätte in den Cylindern einen Zusatz von 50 Proc. gekörnten Bleies gab, welches er mit rotiren ließ. Das gekörnte Blei verwandelte nicht allein das gebildete Bleiweiß in das feinste Pulver, sondern es erzeugte auch durch seine chemische Aktion, indem es sich

oxydirte und somit zur Bleiweißbildung beitrug, eine dem ganzen Proceß sehr förderliche Wärme, so daß die Umwandlung der Glätte in Bleiweiß in der Hälfte der sonst gewöhnlichen Zeit vor sich ging. Ein späteres Mahlen des Bleiweißes war nicht nöthig, sondern das Bleiweiß wurde durch diese Aenderung des Verfahrens von einer viel größeren Feinheit erhalten, als dieß bisher durch Mahlen zwischen Mühlen möglich gewesen war. Die Deckkraft des Bleiweißes war durch die außerordentliche Feinheit desselben um ein Bedeutendes erhöht worden.

Es erwies sich jedoch für dieß neue Verfahren, wie dieß auch sicherlich bei dem von Benson befolgten Verfahren der Fall ist, die im Handel befindliche Glätte, welche Kupfer- und Eisenoxyd enthält, nicht als ausreichend rein; zumal ertheilt das darin enthaltene Kupferoxyd dem Bleiweiß-Oelanstrich die Eigenschaft, bald gelb zu werden, eine Eigenschaft, welche der Verfasser nur aus der bekannten Reduktion des Kupferoxyds durch das dem Oelanstrich hinzugesetzte Terpentinöl erklären konnte. Um diese Reduktion zu konstatiren, wurde von einem stark Kupfer enthaltenden Bleiweiß eine Probe mit Leinöl und Terpentinöl angerieben, auf eine Glastafel gestrichen und diese der Luft und dem Lichte ausgesetzt. Nach Verlauf einiger Tage war der Oelanstrich gelb geworden; er wurde abgenommen und mit Aether, welcher die Oele daraus löste, behandelt. Das zurückbleibende Pigment wurde mit Salzsäure gelöst, die Lösung mit wenig Wasser verdünnt und schnell filtrirt. Das Filtrat wurde sodann mit Ammoniak versetzt. Die über dem entstandenen geringen Niederschlage befindliche Flüssigkeit, anfangs ganz farblos, fing nach einiger Zeit an, sich von oben herunter schwach zu bläuen und verrieth so die Gegenwart von Kupferoxydul. Um zu der Gewißheit zu kommen, daß das Terpentinöl der reducirende Körper sei, wurde ein zweiter Anstrich mit demselben Bleiweiß, jedoch mit reinem Leinöl ohne Zusatz von Terpentinöl, gemacht und derselbe, wie der erste, der

Luft ausgesetzt. Dieser Anstrich erhielt sich lange weiß, woraus hervorgeht, daß das Terpentinöl die Ursache war.

Um ein brauchbares Fabrikat herzustellen, mußte der Glätte vor der Verarbeitung das Kupfer entzogen werden, und dieß gelang fast vollständig durch Behandlung der sehr fein gepulverten Glätte mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so lange, bis dieselbe nicht mehr blau gefärbt wurde. Der Zweck war erreicht, das mit einer so vorgerichteten Glätte erzeugte Bleiweiß wurde im Anstrich nicht gelb. Doch ist diese Behandlung eine ziemlich kostbare und langwierige; es mußte darauf hingezielt werden, eine kupferfreie Glätte zu erzeugen, was nur gelang, als reines metallisches Blei, wie solches durch Reduktion der Glätte gewonnen wird, aufs Neue in Bleioxyd verwandelt wurde. Diese Glätte giebt dann ein tadelfreies Produkt, wohl aber ist ein solches Verfahren mit bedeutenden Kosten und nicht zu vermeidendem Bleiverlust verbunden.

An die vorstehenden Bemerkungen über die Ursache des Gelbwerdens eines kupferhaltenden Bleiweißanstriches anknüpfend, fügt der Verfasser noch Einiges hinzu über die Form, in welcher das Kupferoxyd schädlich, und über diejenige, in welcher es weniger schädlich auf den Bleiweißanstrich einwirkt. Er machte die Beobachtung, daß ein Bleiweiß, welches aus den kupferhaltenden Waschwässern des nach seiner Methode erhaltenen Bleiweißes durch kohlensaures Natron gefällt wurde und somit das gesammte Kupfer derselben enthielt, einen vollständig weiß bleibenden Oelanstrich gab.

Diese Thatsache findet nach der aufgestellten Theorie leicht darin ihre Erklärung, daß das kohlensaure Kupferoxyd nicht, wie das Kupferoxyd, durch das Terpentinöl des Anstrichs reducirt wird. Um diese Thatsache zu konstatiren, machte der Verf. folgende Versuche:

1. Er verwandelte 1 Pfund Goslarer Bleiglätte nach dem Benson'schen Verfahren unter Befeuchtung mit Bleizuckerlösung und Zuleitung von Kohlensäure in

Bleiweiß, wusch das erhaltene Fabrikat mit Wasser aus und trocknete es.

2. Eine gleiche Quantität derselben Glätte behandelte er in äußerst fein gepulvertem Zustande mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak so lange, bis sich solches bei erneuerter Digestion mit der Glätte nicht mehr blau färbte, und unterwarf dasselbe dann in gleicher Weise, wie bei 1. dem Benson'schen Bleiweißbildungsverfahren.

3. 1 Pfd. derselben Glätte wurde ohne vorherige Reinigung vollständig in Bleizuckerlösung gelöst, die Lösung filtrirt und mit kohlensaurem Natron vollständig gefällt; das Produkt wurde nach dem Auswaschen getrocknet.

Die aus den drei Versuchen erhaltenen Proben wurden einzeln mit Leinöl und Terpentinöl gemengt und damit Oelanstriche gemacht.

Versuch 1 begann schon nach 24 Stunden gelb zu werden.

Versuch 2 war nach derselben Zeit noch vollkommen weiß und erhielt sich weiß.

Versuch 3, welcher dieselbe Quantität Kupferoxyd, wie Versuch 1 enthielt, freilich im kohlensauren Zustande, verhielt sich, wie 2, d. h. behielt seine Weiße unverändert.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Kupferoxyd im Bleiweiß allerdings Grund eines Vergelbens des Oelanstrichs sein kann, daß dieß jedoch nur dann der Fall ist, wenn dasselbe sich im Bleiweiß im Zustande des CuO, nicht, wenn es darin im kohlensauren Zustande enthalten ist. (Monatsschrift des Gewerbevereins zu Cöln 1860. S. 193.)

Brumlen's Verfahren der Bleiweißfabrikation.

Statt des Bleiweißes wird jetzt vielfältig basisches Chlorblei verwendet, das man durch Behandlung von

neutralem Chlorblei mit basisch-essigsaurem Blei erhält. Das basische Chlorblei ist bedeutend unlöslicher in Wasser, als das neutrale und deckt wegen seiner unkrystallinischen Form vortrefflich, während das neutrale Chlorblei dieß gar nicht thut. Man stellt sich, nach Hrn. Ludwig Brumlen zu New-York, zuerst fein granulirtes Blei dar, was man erhält, indem man geschmolzenes Blei durch ein fein durchlöchertes Gefäß, oder ein Sieb in Wasser gießt. Mit den so erhaltenen feinen Bändern und Fäden füllt man drei übereinander stehende Holzgefäße, 5 Fuß weit und 2 Fuß tief, die mit Hähnen am Boden versehen sind. Man gießt nun auf das oberste Gefäß mäßig starke Essigsäure (die per Unze 20 Gran kohlensaures Kali sättigt), oder eine Auflösung von Bleizucker, die etwa 5 Proc. des Salzes enthält. Nach kurzem Verweilen läßt man die Flüssigkeit in den zweiten und von diesem in den dritten Bottich ab, um sie endlich in einem Vorrathsbehälter aufzufangen. Das so befeuchtete Blei oxydirt sich ungemein rasch, und wenn man daher die gebrauchte Essigsäure wieder aufpumpt, so bildet sich zuerst Bleizucker, und bei Wiederholung der Operation endlich basisch-essigsaures Bleioxyd. Nimmt man schon gebildeten Bleizucker, so findet der Uebergang in basisches Salz um so schneller statt. Man sieht, daß hier ganz der altbekannte Proceß vorliegt, den man schon früher zur Darstellung von Bleizucker 2c. anwendete. Der Erfinder giebt auch an, daß man eben so gut Bleiglätte direkt in Essigsäure auflösen könne.

Aus der erhaltenen Bleizuckerlösung wird nun durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zuerst neutrales Chlorblei gefällt; die erhaltene Flüssigkeit und die Waschwässer können statt frischer Essigsäure verwendet werden. Das ausgewaschene Chlorblei wird alsdann mit basisch-essigsaurem Bleioxyd so lange digerirt, bis es durch Aufnahme von Bleioxyd aus letzterem Salze in basisches Chlorblei übergegangen ist, worauf man die klare Flüssigkeit, welche nun wieder neutralen Bleizucker enthält,

abzieht, den Niederschlag auswäscht, trocknet und in den Handel bringt. Auch die zuletzt erhaltene Bleizuckerauflösung wird, wie frische, zur Darstellung von basisch-essigsaurem Blei benutzt, so daß also von der kostspieligen Essigsäure nur durch Verzettelung etwas verloren gehen kann. (Aus dem Mining Journal durch Breslauer Gewerbeblatt.)

Apparat zur Bleiweißfabrikation von G. H. Ozouf.

Ozouf schlägt vor, bei der Bleiweißfabrikation nach dem von Thénard angegebenen Verfahren, nämlich durch Zersetzung von basisch-essigsaurem Bleioxyd, mittels hineingeleiteter Kohlensäure, einen ähnlichen Apparat anzuwenden, wie man ihn behufs der Behandlung der Zuckerlösungen mit Kohlensäure anzuwenden pflegt. Der von ihm angegebene Apparat ist in Fig. 1 dargestellt. Eine, oder mehrere Pumpen A sind an einem Gestell B befestigt und werden durch Krummzapfen, die sich an der Achse C befinden, in Bewegung gesetzt. Diese Achse, welche mit einem Schwungrad versehen ist, erhält ihre Bewegung vermittelst eines Riemens. Durch die Pumpe wird mittels der Röhre E und F gleichzeitig die Kohlensäure und die Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd angesaugt. (Die Einrichtung der Pumpe ist aus der Abbildung nicht vollständig zu entnehmen, auch nicht einmal richtig gezeichnet.)

Die Kohlensäure wird in einem kupfernen Behälter G in gleicher Art, wie bei der Fabrikation der künstlichen Mineralwässer erzeugt. Sie strömt zunächst in den Gasometer H und von hier aus durch das biegsame Rohr E nach der Pumpe. Die Bereitung des basisch-essigsauren Bleioxyds findet in der Kufe I statt, welche mit einem Rührapparat versehen ist, dessen Achse durch ein Paar konische Räder i in Bewegung gesetzt wird. Die Lösung fließt aus der Kufe I durch das Rohr K in

den Vorrathsbehälter L und wird in demselben mittels eines Schwimmers, welcher mit dem Hahn M verbunden ist, in konstantem Niveau erhalten. In den Behälter L taucht das Rohr F, durch welches die Bleilösung nach der Pumpe gelangt.

Die Pumpe treibt die Kohlensäure und die Bleilösung durch das Rohr N in einen verschlossenen Behälter O, welcher mit einem Rührapparat versehen ist, der durch Riemenbetrieb in Umdrehung gesetzt wird. In diesem Behälter findet die vollständige Einwirkung der Kohlensäure auf die Bleilösung statt, in der Art, daß kohlensaures Bleioxyd niedergeschlagen wird und im Wesentlichen neutrales essigsaures Bleioxyd aufgelöst bleibt. Durch Oeffnen des Hahns O′ läßt man die Mischung in den Behälter P fließen, welcher oben durch ein Rohr Q ebenfalls mit dem Behälter O in Verbindung steht. In dem Behälter P sammelt sich diejenige Kohlensäure, welche nicht gewirkt hat, über der flüssigen Mischung an, um nachher theils wieder durch Q nach O, theils durch P′ nach H zu gelangen. Die Kohlensäure, welche nicht gewirkt hat, geht also bei dieser Einrichtung nicht verloren, sondern gelangt bei einer folgenden Portion zur Wirkung. Die Flüssigkeit, welche das Bleiweiß suspendirt enthält, fließt aus P durch R in den Behälter S. Aus diesem Behälter vertheilt man sie in andere Gefäße, in denen man das Bleiweiß sich absetzen läßt, worauf die Flüssigkeit von demselben abgezogen wird. Diese Flüssigkeit wird durch Pumpen wieder in die Kufe I geschafft und daselbst durch Behandlung mit Bleioxyd wieder in eine Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd verwandelt, mit welcher man in gleicher Art, wie zuvor, verfährt. Zuweilen muß man jedoch ein wenig Essigsäure zusetzen, um die unvermeidlichen Verluste zu ersetzen.

Der Bleiweißniederschlag wird zuletzt in dem durch Fig. 2 dargestellten Apparat getrocknet. Man bringt ihn nämlich in einen Trichter a, welcher sich über einem hohlen eisenblechernen Cylinder b befindet, der an jedem

Ende mit einem Deckel c versehen ist. Dieser Cylinder wird erhitzt, indem man entweder durch seine hohle Achse d Wasserdampf, oder heiße Luft einleitet, oder unterhalb des Cylinders eine Reihe von Gasflammen anbringt. Durch einen Riemen, welcher über eine an dem Ende der Achse d befindliche Scheibe gelegt ist, wird der Cylinder in langsame Umdrehung gesetzt. Das Bleiweiß, welches aus der Mündung des Trichters herausfällt und dessen Menge durch eine kleine Speisewalze l regulirt wird, legt sich auf den obern Theil des Cylinders und bildet eine Schicht auf demselben, welche bei der Drehung mit fortgenommen und dabei durch die Wärme des Cylinders getrocknet wird. Durch geeignetes Stellen der Walze e wird die Dicke der Bleiweißschicht entsprechend regulirt. An der andern Seite des Apparates befindet sich eine Klinge f, welche bewirkt, daß das Bleiweiß, nachdem es getrocknet ist, hier den Cylinder verläßt und in den Behälter h fällt. Die aus dem Bleiweiß ausgetriebenen Wasserdämpfe entweichen durch den Kamin g. (Le Technologiste, Juli 1861, S. 519). —

Fabrikation von Bleiweiß aus Weißbleierz nach J. A. Philipps.

Das Weißbleierz wird fein pulverisirt und dann in einer eisernen, oder thönernen, mit einem Rührapparat versehenen Retorte bei einer 700° F. nicht übersteigenden Temperatur geröstet, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird, welche nachher zur Niederschlagung von Bleiweiß benutzt werden kann. Um die Austreibung der Kohlensäure und die Benutzung derselben zu erleichtern, wendet Philipps einen Exhaustor an, welcher die Kohlensäure aus der Retorte saugt und sie in die Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd preßt. Wenn thönerne Retorten benutzt werden, wendet man mit Vortheil Wasserdampf an, um die Entwickelung der Kohlen-

säure zu befördern und die höhere Oxydation des zurückbleibenden Bleioxyds zu verhüten. Die geröstete Masse wird mit einer koncentrirten Lösung von Bleizucker gekocht. Das Kochen geschieht durch Dampf in hölzernen Gefäßen, welche mit Rührern versehen sind. Die so erzeugte Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd wird nach dem Absetzen in andere Behälter abgezapft, in denen man aus derselben durch Hineinleiten von Kohlensäure, mag dieselbe nun aus Weißbleierz ausgetrieben, oder durch Verbrennen von Kohle erzeugt sein, Bleiweiß niederschlägt. Die von dem Bleiweiß getrennte Flüssigkeit wird wieder mit einer neuen Portion von geröstetem Erz gekocht, in die Flüssigkeit wieder Kohlensäure geleitet 2c. 2c. (Rep. of pat. invent. Febr. 1862. S. 107.)

Rostaing's Zertheilung des Bleies mittels Centrifugalkraft zur Bleiweißbereitung.

Wenn man ein Metall in geschmolzenem Zustande auf eine schwach konkave Scheibe aus feuerfestem Thon gießt, welche auf die geeignete Temperatur erhitzt ist und durch irgend eine Kraft eine kreisende Bewegung mitgetheilt erhält, so wird, je nach deren Geschwindigkeit, das Metall sich zu einem dünnen Blatt ausbreiten, oder in Form von Kügelchen weggeschleudert werden, welche sich auf ihrem Wege durch die Luft mehr, oder weniger oxydiren müssen.

Hr. Baron von Rostaing hat in dieser Hinsicht Versuche mit einem von ihm konstruirten Apparat angestellt, welche in Gegenwart des Hrn. Gaultier de Claubry zwei mal wiederholt wurden; die Resultate derselben sind in industrieller Hinsicht sehr beachtenswerth.

Das Blei liefert, diesem Berichterstatter zufolge, bei derselben Behandlung ähnliche Granalien; da es aber unter der Rothglühhitze schmilzt, so giebt es ungeachtet seiner leichten Oxydation nur eine geringe Menge

Oxyd. In diesem Zustande der Zertheilung läßt es sich mit Vortheil zur Darstellung verschiedener Verbindungen benutzen, worauf wir unten zurückkommen.

Die Körner, welche man mit den verschiedenen Metallen erhält, zeigen verschiedene Formen, wie die Granalien, welche die Metalle erzeugen, wenn man sie im geschmolzenen Zustande in Wasser gießt; diejenigen von Blei sind länglich.

Das Blei oxydirt sich in dem zertheilten Zustande, wie man es nach dem Verfahren des Hrn. Rostaing erhält, in Berührung mit Luft und Wasser außerordentlich leicht; indem man das Oxyd, sobald sich davon eine ziemliche Menge erzeugt hat, abschlämmt, kann man in kurzer Zeit sämmtliches Metall in eine Masse verwandeln, welche aus wasserfreiem Oxyd und Oxydhydrat nebst kohlensaurem Blei besteht und sich bei der geringsten Hitze in ein sehr schönes Massikot verwandelt.

Derselbe Zertheilungszustand des Bleies gestattet natürlich auch Bleiweiß durch die gleichzeitige Wirkung von Luft und Essigsäure zu erzeugen. Schon früher hatte Hr. Pallu einen Seiher benutzt, um das Blei in Körnern von kleinem Durchmesser zu erhalten; er fand aber, daß die mit solchem erzeugte Bleiweißmasse so hart wurde, daß man sie nur mittels des Hammers und Meißels zertheilen konnte; dieser Umstand dürfte jedoch, nach Gaultier de Claubry's Meinung, zu beseitigen sein.

Schon vor vielen Jahren schlug Prof. Bérard in Montpellier ein Verfahren zur Fabrikation des Bleizuckers und des Zinnchlorürs vor, welches darin besteht, Essigsäure, oder Salzsäure langsam durch eine Säule von Bleikörnern, oder Zinnkörnern fließen zu lassen, indem man die Flüssigkeit immer wieder aufgießt, bis sie den gewünschten Koncentrationsgrad erreicht hat. Für dieses Verfahren dürfte sich das mittels der Centrifugalkraft zertheilte Blei ꝛc. vorzugsweise eignen.

Der dabei erzeugte Staub von Oxyden, oder sehr zertheilten Metallen wäre indessen nicht ohne Nachtheile.

Es ist daher unumgänglich nöthig, den Centrifugalapparat unter dem Raume, wo sich die Arbeiter befinden, anzubringen und letztern mit einem eisernen Fußboden zu versehen, in den ein Trichter eingefügt wird, durch welchen das geschmolzene Metall bis auf die Zertheilungsscheibe gelangt.

Beschreibung des Apparats. Fig. 3 ist ein senkrechter Durchschnitt des Apparates durch seine Drehungsachse.

a, kreisförmige Scheibe von Gußeisen, mit einem aufstehenden Rande versehen und mit Formsand, oder feuerfestem Thon überzogen; diese Scheibe nimmt das geschmolzene Metall auf.

b, Trichter von Eisenblech, innen mit feuerfestem Thon überzogen; durch ihn wird das flüssige Metall auf die Scheibe a gegossen.

c, gußeiserne kreisförmige Platte, mit welcher die Scheibe a mittels vier Schraubenbolzen d verbunden ist; letztere gestatten, die Scheibe nach Belieben zu centriren.

E, schmiedeeiserne vertikale Welle, an deren oberem Ende die Platte c gehörig befestigt ist; die Pfanne, worin sie sich dreht, befindet sich am Boden eines gußeisernen Cylinders S, welcher die Bewegungsorgane enthält und fest in den Boden eingefügt ist.

H, liegende Welle, welche durch irgend einen Motor, der sich außerhalb des den Apparat enthaltenden Lokals befindet, in Bewegung gesetzt wird; sie theilt die Bewegung der stehenden Welle E mittels eines Zahnrades und Getriebes mit.

P, schmiedeeiserner Fußboden des über dem Apparat befindlichen Schmelzlokals; in diesem Boden ist der Trichter b angebracht, in welchen das geschmolzene Metall gegossen wird. (Bulletin de la Soc. d'Encouragement, Dec. 1859, S. 730.)

Th. Cobley's Vorschlag, das Bleiweiß zu verbessern.

Nach Th. Cobley wird das Bleiweiß wesentlich verbessert, deckt besser, verändert weniger seine Farbe und trocknet rascher, wenn man dasselbe mit einer Auflösung von Borax zusammenbringt. Auch das Bleioxyd, das zum Glasiren von Töpfergeschirren benutzt wird, giebt durch Zumischung von Borax eine weniger zur Erzeugung von Haarrissen geneigte Glasur. (Breslauer Gewerbeblatt 1861, Nr. 23.)

Ueber die Fabrikation von Zinkweiß nach W. J. Taylor.

In Nordamerika wendet man bei der Fabrikation von Zinkweiß folgendes Verfahren an, welches von Wetherill herrührt. Man benutzt dabei einen Ofen, bestehend aus einem halbkugelförmigen feuerfesten Gewölbe und einem unter demselben befindlichen Rost, welcher wieder einen Aschenfall unter sich hat. In den Ofen und zwar auf den Rost bringt man das zertheilte, mit circa 33 Procent Kohle vermischte Erz, nachdem man zuvor auf dem Rost Feuer angemacht und dadurch den Ofen in Hitze gesetzt hat. Das Einbringen geschieht durch eine Thür, welche an der Vorderseite des Ofens angebracht ist. Durch den Aschenfall wird beständig ein Luftstrom in den Ofen getrieben. Das entstandene Zinkoxyd entweicht durch 10 Oeffnungen, welche in dem obern Theile des Gewölbes angebracht sind, und wird von da durch niedrige vertikale Röhren in einen großen horizontalen Kanal geführt, welcher mit einem Dutzend ähnlicher Oefen, die in einer Reihe neben einander stehen, verbunden ist. Das Oxyd wird von da durch einen Ventilator angesaugt und in gemauerte Kammern getrieben, in welche es unten eintritt und aus denen es

oben wieder entweicht, nachdem es in den Kammern die schwereren Aschentheile und andere Unreinigkeiten, welche der Wind mit fortgerissen hatte, abgesetzt hat. Von hier aus gelangt es in andere Kammern, welche Säcke von Mousselin enthalten, die als Filter wirken, nämlich das Zinkoxyd zurückhalten und die kohligen Theile hindurchgehen lassen. Da diese Säcke leicht durch Zinkoxyd verstopft werden, so ertheilt man ihnen, während des Tages, eine schüttelnde Bewegung, um das Durchgehen der andern Stoffe zu befördern. Das Oxyd, welches herausfällt, wird in daneben befindliche Recipienten geleitet, die man von Zeit zu Zeit entleert. Die Idee der Anwendung der Mousselinsäcke rührt von Richard Jones in New-Jersey her; man benutzt sie bereits seit mehreren Jahren.

Ein dem vorstehend beschriebenen ähnliches Verfahren wurde auch in einer Fabrik bei Lancaster in Pennsylvanien angewendet und gab ein gutes Produkt, so lange man Galmei, oder kohlensaures Zinkoxyd als Rohmaterial benutzte. Das Vorkommen von Galmei an dem genannten Orte war aber bald erschöpft, und man benutzte statt dessen ein Erz, welches im Wesentlichen aus Zinkblende und einem dolomitischen Kalkstein besteht. Man hoffte, daß bei der Behandlung dieses Erzes Zinkoxyd und Schwefelkalcium entstehen werde. Diese Hoffnung ging aber nicht in Erfüllung, sondern es entwickelte sich viel schweflige Säure, und außerdem entstand auch Schwefelsäure, welche sich mit dem Zinkoxyd verband. Das Produkt enthielt also schwefelsaures Zinkoxyd (nach den Analysen desselben waren 4,60 Proc. Schwefelsäure darin) und wurde dadurch für die Verwendung als Oelfarbe ungeeignet. Die Abnehmer, welche das früher gelieferte aus kohlensaurem Zinkoxyd herrührende Zinkweiß sehr gut befunden hatten, schickten nämlich das aus Blende erzeugte mit dem Bemerken zurück, daß es zu Oelfarbe nicht geeignet sei und namentlich zu viel Oel absorbire. Die Fabrik zu Lancaster

ist in Folge dessen eingegangen. (Le Génie indust. Januar 1861. S. 20.)

Die Erfahrungen des Hrn. J. Pelouze über die Darstellung des künstlichen schwefelsauren Baryts.

Hr. J. Pelouze hat gefunden, daß man ein in dem aus Witherit (kohlensaurem Baryt), mit Salzsäure behandelt und mit Schwefelsäure gefällt, ähnliches Barytweiß erhalten kann, wenn man den kohlensauren Baryt direkt mit schwacher Schwefelsäure behandelt, ohne daß es nöthig ist, ihn in Pulver zu verwandeln. Man braucht nur dem Gemisch von Wasser und Schwefelsäure eine sehr geringe Menge Salzsäure, z. B. 3 bis 4 Proc., zuzusetzen und dasselbe in gelindem Sieden zu erhalten. Die Stücke von kohlensaurem Baryt, sie mögen noch so groß sein., werden dann angegriffen und verschwinden nach und nach, indem sie sich vollständig in ein schönes weißes Pulver verwandeln, welches höchst zart ist und gänzlich aus schwefelsaurem Baryt besteht.

Wenn man denselben Versuch macht, ohne Salzsäure zuzusetzen, so wird der kohlensaure Baryt nur höchst langsam angegriffen.

Die Rolle, welche die Salzsäure bei dieser Reaktion spielt, ist leicht einzusehen. Sie bildet lösliches Chlorbaryum, welches die Schwefelsäure zersetzt, um fort und fort die gleiche Menge Salzsäure wieder in Freiheit zu setzen, so daß in der That die letztere Säure und nicht die Schwefelsäure die Stücke von kohlensaurem Baryt angreift und verschwinden macht.

Um diesen hübschen Versuch noch interessanter zu machen, läßt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure in zwei Kolben sieden, auf deren Boden sich einige Stücke von kohlensaurem Baryt befinden. In einen dieser Kolben bringt man mit dem Ende eines Glasstabes einige Tropfen Salzsäure. Man sieht dann, daß

sich sofort von den Barytstücken ein weißes Pulver ablöst, dessen Menge unter Aufbrausen in Folge der Kohlensäure-Entwickelung zunimmt.

Im zweiten Kolben zeigt sich nichts Aehnliches; die Flüssigkeit wird nur durch eine unbedeutende Spur von schwefelsaurem Baryt ein wenig getrübt.

Es findet hier eine ähnliche Erscheinung statt, wie bei der Bleiweißfabrikation nach dem holländischen Verfahren, wo eine Spur von Essig hinreicht, um die Oxydation einer sehr großen Quantität Blei zu veranlassen. Ohne die Gegenwart der Essigsäure würde das Blei durch die Luft und die Kohlensäure nicht angegriffen werden.

In gleicher Weise, jedoch in minderem Grade widersteht der kohlensaure Baryt, ohne die Dazwischenkunft der Salzsäure, der Einwirkung der Schwefelsäure.

Pelouze vermuthete, daß der Marmor durch ein Gemisch von schwacher Schwefelsäure und ein wenig Salzsäure noch leichter, als der kohlensaure Baryt angegriffen werden würde. Der Versuch ergab aber das Gegentheil. Unter den Umständen, welche Pelouze für den kohlensauren Baryt angab, wird der Marmor ohne Vergleich langsamer und schwieriger angegriffen, als letzteres Salz. Selbst der Zusatz einer verhältnißmäßigen beträchtlichen Menge von Salzsäure vermindert die zu seiner Umwandlung in schwefelsauren Kalk nothwendige Zeit nur sehr wenig. Die Marmorstücke imprägniren sich tief hinein mit schwefelsaurem Kalk. (Comptes rendus, April 1859. Nr. 16.)

Zweites Kapitel.

Von den gelben Farben.

Darstellung von Uranoxyd nach Giesecke.

Giesecke empfiehlt dazu folgendes, auf die Löslichkeit des Uranoxyds in fixen kohlensauren Alkalien begründetes Verfahren: 100 Theile gepulverte Pechblende werden in einem bleiernen Kessel mit 50 Theilen Schwefelsäure und etwas Wasser zu dünnem Brei angerührt. Dieser Mischung wird Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation (etwa 12 — 14 Theile von 1,4 specif. Gewicht) zugesetzt. Die Masse erhitzt sich stark und wird beim Erkalten fest. Man stößt sie aus dem Kessel und erhitzt sie in eisernen Schalen unter Umrühren, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure reichlich entwickeln. Die noch heiße, vollkommen trockne Masse wird in eine hinreichende Menge Wasser gebracht, worin sie sich löst, mit Zurücklassung von Kieselerde, basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd u. s. w. Die durch Dekantiren geklärte Lauge gießt man in einem dünnen Strahle unter fortwährendem Umrühren in eine auf 60° erwärmte Lösung von 1 Theil Soda in 10 Theilen Wasser, bis diese nur noch schwach alkalisch reagirt. Das Uranoxyd löst sich mit

Leichtigkeit in der entstandenen Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron. 1 Aequivalent schwefelsaures Uranoxyd fordert 2 Aequivalente kohlensaures Natron zur vollständigen Lösung. Man filtrirt die alkalische Uranoxydlösung und kocht sie im kupfernen oder eisernen Kessel auf. Hierdurch scheiden sich die in zweifach kohlensaurem Natron außer dem Uranoxyd gelösten Oxyde — Kalk, Magnesia und Kupferoxyd — aus und werden abfiltrirt. Sollte sich Uranoxyd mit ausscheiden, so hindert man dieß durch einen Zusatz von kohlensaurem Natron. Eine Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Natron, die etwas freies kohlensaures Natron enthält, kann stundenlang gekocht werden, ohne daß sich Uranoxyd ausscheidet. Man gewinnt endlich das Uranoxyd, indem man der kochenden alkalischen Lösung verdünnte Schwefelsäure, oder Salzsäure zusetzt bis zur schwach sauren Reaktion und bis sich das Uranoxyd vollständig als gelber schwerer Niederschlag abgeschieden hat. Das so erhaltene Präparat ist ein sehr reines Uranoxyd-Natron. Statt des kohlensauren Natrons kann auch kohlensaures Kali angewendet werden, wobei man Uranoxyd-Kali erhält. (Journal für praktische Chemie Band 55. S. 445 — 446.)

Fabrikmäßige Darstellung von Urangelb, von Adolph Patera.

Die vom Verf. aufgearbeiteten Erze stammten von Joachimsthal und waren mit vielen, das Uranpecherz begleitenden Mineralien verunreinigt. Sie enthielten durchschnittlich 45 Proc. Uranoxyd-Oxydul, außerdem Arsen, Antimon, Schwefel, Blei, Wismuth, Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt u. s. w. in wechselnden Mengen.

Das fein gepulverte Erz wurde mit ebenfalls fein gepulvertem Kalkstein im Flammofen geröstet, bis das Uranoxyd-Oxydul vollkommen in Uranoxyd-Kalk verwan-

delt war. Dieses ist nun in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Die Lösung fand in hölzernen Bottichen unter häufigem Umrühren statt und gelang so vollkommen, daß der Rückstand, welcher beiläufig das halbe Gewicht der angewandten Masse hatte, nunmehr 12 Loth Uranoxyd-Oxydul im Centner enthielt, was kaum $\frac{1}{2}$ Proc. entspricht.

Die schön grün gefärbte Lösung von schwefelsaurem Uranoxyd wurde nun mit einer Auflösung von Soda in Wasser versetzt. Durch das kohlensaure Natron wird anfangs das Uran mit den übrigen in geringerer Menge in der Lösung enthaltenen Metallen und Erden gefällt; in einem Ueberschusse von diesem Salze jedoch löst sich das Uranoxyd ziemlich frei von Verunreinigungen; es setzt sich ein Niederschlag von Eisen, Mangan, Kalk u. s. w. ab, welcher noch etwas Uranoxyd enthält; dieser Niederschlag wird nochmals mit Soda ausgekocht, mit Wasser gewaschen und enthält dann nur noch Spuren von Uranoxyd. Die Lösung des Uranoxyds in Soda wird nun mit Schwefelsäure versetzt, so lange ein Aufbrausen zu bemerken ist; die klare Lösung trübt sich dabei. Das kohlensaure Uranoxyd-Natron wird zersetzt, und es scheidet sich wasserhaltiges, zweifach uransaures Natron ab, welches in leinenen Spitzbeuteln abfiltrirt, ausgepreßt und gewaschen wird. Das ausgewaschene und getrocknete Produkt wird gepulvert und in Packete verpackt. Das gewonnene Salz ist vorzüglich rein, es ist nach der Formel $NaO, 2U_2O_3 + 6HO$ zusammengesetzt; dieselbe Formel erhält man auch aus den Analysen des Eliasits (Haidinger) und des Gummierzes (Breithaupt), wenn man die Verunreinigungen wegläßt. Das Gummierz enthält, statt Natron, Kalk, der Eliasit Kalk und Magnesia.

Es wurden im Verlaufe des Jahres 1854 in Joachimsthal nach der beschriebenen Methode über 15 Ctr. Urangelb dargestellt. Dasselbe ist bedeutend reiner, als das gewöhnlich im Handel vorkommende und ist zur Fabrikation der gelben Gläser nach Angabe mehrerer

Glasfabriken ganz vorzüglich geeignet. Es ist wohl das erste Mal, daß dieser seltene Stoff in so großer Quantität wirklich fabrikmäßig dargestellt wurde, da nach den früher gebräuchlichen Methoden schon wegen Anwendung koncentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure und des dadurch bedingten Gebrauches porcellanener und gläserner Apparate nur geringe Erzquantitäten verarbeitet werden konnten, während nach dem eben mitgetheilten Verfahren durch das vorhergehende Rösten mit Kalk, das Erz so aufgeschlossen wird, daß es in verdünnter Schwefelsäure löslich wird, was Anwendung hölzerner Bottiche gestattet und somit einen fabrikmäßigen Betrieb ermöglicht. (Sitzungsber. der k. k. Akademie der Wissenschaften. Bd. 11. S. 842.)

Zur Darstellung des Uranoxyds hat L. Keßler in den Comptes rendus, T. 46. p. 530 eine Methode angegeben, welche sich auf die große Verwandtschaft der Alkali-Bikarbonate zum Uranoxyd und die geringe Affinität des Urans zum Schwefel gründet.

Man löst die Pechblende in Salpetersäure, fügt Wasser hinzu, fällt bei ungefähr 30° mit Schwefelwasserstoff und filtrirt die Schwefelverbindungen von Arsen, Kupfer und Blei ab. In der Flüssigkeit oxydirt man das Eisen wieder, entweder durch Chlor, oder durch warme Salpetersäure, setzt Weinsäure hinzu und sättigt durch Ammoniak, wodurch Alles in Lösung bleibt. Bringt man in diese Lösung gut mit Kohlensäure gesättigtes doppeltkohlensaures Natron und leitet nun von Neuem und rasch Schwefelwasserstoff ein, so werden Zink, Eisen, Nickel und Kobalt gefällt, während das Uranoxyd in Lösung bleibt. Man wäscht diese Niederschläge mit einer verdünnten Lösung von mit Kohlensäure gut gesättigtem doppeltkohlensaurem Natron, die mit Schwefelwasserstoff versetzt ist. Durch Verdampfen der Flüssigkeit und Glühen erhält man das Uranoxyd.

Es ist möglich, daß das doppeltkohlensaure Ammoniak dieselben Resultate giebt. Man würde dann bei seiner Anwendung in der Analyse durch Glühen, viel-

leicht unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammoniak, ein von Alkali vollkommen freies Uranoxyd erhalten.

Man hat bei Ausführung dieses Verfahrens Sorge zu tragen, daß während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs in die weinsaure Flüssigkeit stets überschüssige Kohlensäure in der Lösung vorhanden ist, weil diese das Uran vor der Schwefelung schützt und die Schwefelmetalle hindert, lösliche Sulfosalze zu bilden. Es geschieht dieß, indem man das Gas aus einem Apparat entwickelt, in welchem sich neben dem Schwefeleisen Marmor befindet. Schadet die Gegenwart von etwas Alkali im Uranoxyd nichts, so kann man die Weinsäure durch Weinstein ersetzen.

Darstellung des orangefarbenen Uranoxyds nach E. Wysocky, Hüttenkontroleur in Joachimsthal.

Das fein gemahlene Uranerz (Uranoxyd-Oxydul) wird zum Behufe der möglichst vollständigen Verflüchtigung von Arsen, Molybdän und Schwefel und der Ueberführung des Uranoxyduls in Uranoxyd (Uransäure) in einem Flammofen geröstet und hierauf mit kalcinirter Soda und etwas Natronsalpeter geglüht, um Natronsalze von Uran-, Vanadin-, Molybdän-, Wolfram- und Arsensäure zu bekommen. Die Salze der letztern vier Metallsäuren nebst der allenfalls vorhandenen überschüssigen Soda werden mit heißem Wasser in einem Filtrirbottich ausgelaugt, der Rückstand aber, welcher das sämmtliche Uran nebst Erden und anderen Metallen enthält (je nach der Beschaffenheit und Reinheit des Erzes mehr oder weniger Eisen, Nickel, Kobalt, Silber, Kupfer und Wismuth) wird nach geschehener Verdünnung mittels Wasser, oder schwacher Uranlauge von früherer Manipulation mit möglichst arsenfreier Schwefelsäure und, um das vielleicht noch vorhandene Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln, mit etwas Salpeter-

säure behandelt. In die von dem unlöslichen, vorzüglich Kieselerde, Eisenoxyd, etwas Gyps und nur Spuren von Uran enthaltenden Rückstande abfiltrirte und geklärte Lösung, welche aus schwefelsauren Salzen von Uran und anderen Metallen besteht, kommt ein Ueberschuß von Soda, wodurch das Uran als kohlensaures Uranoxydnatron aufgelöst wird, während die übrigen Stoffe zu Boden fallen. Enthält die Soda kein zweifach kohlensaures Natron, wird sie nicht koncentrirt und auch nicht ein übermäßiger Ueberschuß von ihr angewendet, so bekommt man eine reine kohlensaure Uranoxydnatronlösung; im entgegengesetzten Falle löst sich auch etwas von dem Eisen auf, welches jedoch, da die Uranlauge in einem kupfernen Kessel erwärmt wird, vollkommen herausfällt. Aus der von dem Eisenoxyd durch Abklären befreiten kohlensauren Uranoxydnatronlösung wird das orangefarbige Urangelb ($NaO, 2U_2O_3 + xHO$) durch Aetznatron in einem Bottich gefällt, in Spitzbeuteln von der Mutterlauge befreit, unter eine Presse gegeben, in einer Trockenkammer getrocknet, von dem anhängenden Glaubersalz und Soda ausgewaschen, wieder getrocknet, gerieben und in papierne Packete eingeschlagen. Die ersten in den Handel gekommenen Centner des orangefarbigen Urangelbs waren von dem kohlensauren und schwefelsauren Natron weniger ausgewaschen, doch enthielt das Urangelb mehr Procente an Uranoxyd, als das englische, welches anfänglich zum Vorbilde genommen wurde. Durch die fast vollständige Entfernung der erwähnten fremden Salze mittels heißen Wassers ist es dem Verfasser gelungen, endlich ein Urangelb zu erzeugen, welches an Farbe dem englischen vollkommen gleich kommt, dasselbe an Uranoxydgehalt weit übertrifft und den Anforderungen genügen dürfte, da es hochprocentig ist. Ein Centner von dieser Farbe kostet im Handel 1100 fl. bei Abnahme einzelner Pfunde, sonst aber wird ein bedeutender Rabatt gegeben.

Würde man orangefarbiges Uranoxydkali $KO, 2U_2O_3 + xHO$) erzeugen wollen, so wäre das Uranerz mit

Pottasche (kohlensaurem Kali) und Kalisalpeter zu rösten, nach erfolgter Auslaugung der fremden Kalisalze und Auflösung des uranhaltigen Rückstandes mittels Schwefelsäure und allenfalls mit etwas Salpetersäure eine kohlensaure Uranoxydkalilösung mit Hülfe von Pottasche darzustellen und das Gelb durch Aetzkali herauszufällen. (Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1859, Nr. 48.)

Ueber Uranoxyd und dessen fabrikmäßige Darstellung von E. F. Anthon.

Es sind kaum 30 Jahre, daß die Uranpechblende nur einen wissenschaftlichen Werth für die Mineraliensammler hatte und dem Uranoxyd nur ein bescheidenes Plätzchen in dem chemischen Präparatenkabinet angewiesen wurde. Als man aber bald darauf anfing, das Uranoxyd technisch zu benutzen und besonders zur Herstellung eines sehr schönen, gelbgrün gefärbten Glases anzuwenden, nahm auch die Pechblende bald einen bestimmten Handelswerth an. Derselbe betrug anfangs beiläufig 10 fl. für den Centner, stieg aber in Folge des Beifalls, welcher den mit Uranoxyd gefärbten Gläsern zu Theil wurde, und wegen des seltenen Vorkommens dieses Minerals auf 40, dann 100, später 280 und endlich im Jahre 1852 sogar auf die enorme Höhe von 500 fl. K. M. und darüber für den Centner des bloßen rohen Erzes, während der Preis des daraus dargestellten Uranoxyds bis auf 2000 fl. K. M. und darüber stieg.

Unter solchen Umständen konnte es nicht ausbleiben, daß man in aller möglichen Weise die Darstellung eines so kostbaren Stoffes zu vereinfachen und zu verbessern suchte. Die früher bekannt gewordenen Darstellungsmethoden waren theils zu umständlich, theils mit der Anwendung zu theurer Chemikalien verknüpft und konnten daher auch bei der fabrikmäßigen Darstellung

dieses Oxyds nicht wohl Anwendung finden, und zwar besonders deswegen, weil die Pechblende in Folge der starken Nachfrage von immer schlechterer Qualität in den Handel gesetzt wurde, so daß dieselbe oft nicht mehr als 10 Proc. Uranoxyd enthielt.

Erst Patera ermittelte in Folge dessen, daß das österreichische Aerar beschloß, die Fabrikation des Uranoxyds in Joachimsthal selbst ausführen zu lassen, eine für die Fabrikation im Großen passende Methode, welche im Wesentlichen darin besteht, daß durch Glühen der fein pulverisirten Pechblende mit Kreide Uranoxydkalk gebildet, dieser dann mit Schwefelsäure behandelt und die so erhaltene Lösung alsdann behufs der Reduktion des Uranoxyds zu Oxydul mit metallischem Eisen gekocht und hierauf durch starke Verdünnung mit Wasser aus derselben basisch-schwefelsaures Uranoxydul gefällt wird, welches man und das noch anhängende basisch-schwefelsaure Eisenoxydul in möglichst wenig Schwefelsäure löst und nochmals durch Verdünnen mit Wasser fällt, und aus dem in dieser Weise rein erhaltenen basisch-schwefelsauren Uranoxydul die andern Uranverbindungen darstellt, — ein Verfahren, welches er später in der Weise abänderte, daß der mit Kalk im Flammofen geglühten Pechblende durch Schwefelsäure, welcher man etwas Salpetersäure zugesetzt, das Uranoxyd entzogen und diese noch unreine Lösung mit überschüssiger Soda zersetzt und so in Wasser lösliches kohlensaures Uranoxydnatron gebildet wird, aus welchem man mittels Schwefelsäure uransaures Natron niederschlägt und als Urangelb in den Handel setzt.

Dieses Verfahren lieferte jedoch ein Produkt, welches im Handel nicht beliebt war.

Auch der Verf. hatte Gelegenheit, die namhafte Quantität von mehr als 80 Ctr. Pechblende auf Uranoxyd zu verarbeiten, deren Gehalt zwischen 10 und 70 Proc. schwankte. Er theilt das dabei befolgte Verfahren, welches manche Vorzüge vor anderen Darstellungsmethoden darbieten dürfte, nachstehend mit.

Die Pechblende wird zuerst möglichst fein pulverisirt, wobei man besonders bei schlechten (geringhaltigen) Erzen nicht leicht zu weit gehen kann. Das pulverisirte Mineral wird alsdann mit Wasser in einen dünnen Brei umgewandelt und nun unter einem gut ziehenden Schlot, oder bei windiger Witterung, im Freien so lange von einer Mischung von gleichen Theilen koncentrirter Salpetersäure und Salzsäure (welche beide nicht rein zu sein brauchen und namentlich, sogar mit Vortheil, größere Mengen Schwefelsäure enthalten dürfen) unter fleißigem Umrühren zugesetzt, als noch sichtbare Einwirkung stattfindet und insbesondere bei Zusatz einer frischen Portion Säure noch Aufbrausen und Entwickelung gelber Dämpfe stattfindet, welche Manipulation man entweder in großen glasirten thönernen Töpfen, oder, und zwar am passendsten, im gußeisernen Kessel vornehmen kann, wenn die Lokalität ein rasches Ableiten der sich entwickelnden Dämpfe zuläßt. 25 Pfd. pulverisirte Pechblende für einen Topf, welcher ungefähr 40 Pfd. Wasser zu fassen im Stande ist, oder 100 bis 200 Pfd. bei der Arbeit in gußeisernen Kesseln sind hierbei passende Mengen.

Selbstverständlich hat man sich bei dieser Manipulation so viel als möglich vor den sich entwickelnden sauren Dämpfen zu schützen, deren Auftreten man jedoch bedeutend vermindern und das Belästigende derselben dadurch abwenden kann, daß man das pulverisirte Erz vor der Behandlung mit dem Säuregemisch abröstet — eine Behandlung, welche auch eine namhafte Ersparung an Salpetersäure möglich macht, indem man dann eine Mischung von 3 Theilen Salzsäure und 1 Th Salpetersäure anwenden kann. Die Einwirkung der Salpetersalzsäure (Königswasser) ist (auch ohne Anwendung von Wärme) eine sehr energische, bei welcher sich, besonders bei Anwendung von nicht geröstetem Erz, soviel Wärme entwickelt, daß die Aufschließung in den meisten Fällen eine vollständige ist.

Die hierbei nöthige Menge Salpetersalzsäure läßt sich selbst nicht annähernd angeben und ist eine sehr verschiedene, je nach der so sehr verschiedenen Qualität der Pechblende, und je nachdem man dieselbe im rohen Zustaude, oder abgeröstet anwendet. Die Beendigung der Zersetzung ergiebt sich jedoch sehr leicht aus den schon bemerkten Erscheinungen.

Sobald nun auf einen erneuerten Zusatz einer geringen Portion von Salpetersäure keine sichtbare Einwirkung mehr stattfindet, wird die breiförmige Mischung (die man bei der Behandlung so konsistent als thunlich zu halten hat, dabei nöthigenfalls aber auch etwas Wasser zusetzen kann) unter fleißigem Umrühren in einem flachen Kessel so lange mäßig erwärmt, bis sie trokken erscheint, wobei der Kessel nicht bis zum Glühen erhitzt werden soll, demselben aber doch nahe kommen darf.

Die in dieser Weise ausgetrocknete Masse wird dann mit Wasser vollständig ausgezogen, die schwachen letzten Auszüge mit den zuerst erhaltenen in der Weise gemischt, daß man eine Flüssigkeit von 8 — 12° B. erhält, worauf man allmälig unter stetem Umrühren so lange Soda zusetzt, bis sich diese in einem mäßigen Ueberschuß vorfindet und durch den Geschmack bereits zu erkennen giebt, wobei jedoch ein größerer Ueberschuß derselben zu vermeiden ist.

Die dadurch erhaltene und von ausgeschiedenen Oxyden dicklich und in der Regel gelbbraun erscheinende Flüssigkeit erhitzt man nunmehr zum Sieden (was am besten in einem gußeisernen Kessel geschieht), beseitigt dann das Feuer, verschließt die Züge des Ofens luftdicht, um die Wärme möglichst zusammenzuhalten, und läßt den Kessel, nachdem man ihn in derselben Absicht gut zugedeckt hat, zum Absetzen über Nacht stehen.

Am andern Morgen wird die klar über dem Bodensatz stehende gelbe Flüssigkeit, welche nun eine Auflösung von kohlensaurem Uranoxydnatron ist, die aber

noch fremdartige Stoffe, wenn auch oft nur in geringer Menge, enthält, mittels eines Hebers klar abgezogen, der dicke Bodensatz in doppelte Leinensäcke (von circa 30 Zoll Länge und 8 bis 9 Zoll Breite), welche in einem Gestelle aufgehängt sind, gebracht und dieselben, nachdem von ihnen nichts mehr abtropft, oben zugebunden und in einer kräftigen Presse gut ausgepreßt, der Preßrückstand alsdann in den Kessel zurückgebracht, in Wasser zertheilt, etwas Soda zugesetzt und nochmals gut aufgekocht, um die letzten Antheile Uranoxyds auszuziehen. Die hierbei neuerdings erzielte Auflösung von kohlensaurem Uranoxydnatron wird wie das erste Mal von dem Bodensatze getrennt und sämmtliche klare gelbe alkalische Uranoxydlösungen in einem gußeisernen Kessel der Koncentration unterworfen. Wenn diese nun einen bestimmten Grad erreicht hat, so scheidet sich das kohlensaure Uranoxydnatron in Form eines schweren krystallinischen körnigen Pulvers von mehr oder weniger lebhaft citronengelber Farbe aus und wird dadurch gesammelt, daß man glasirte thönerne Schalen mittels Schnüren innerhalb der kochenden Flüssigkeit aufhängt, in welchen sich das kohlensaure Uranoxydnatron ansammelt und so oft beseitigt wird, als die Schalen sich damit voll gefüllt haben. Hiermit wird so lange fortgefahren, als sich von demselben noch erhebliche Mengen ausscheiden, die dann verbleibende Mutterlauge aber, welche immer noch viel Uranoxyd enthält, bei der Zersetzung neuer Mengen von roher (durch die Behandlung von Pechblende mit Salpetersäure erhaltener) Uranoxydlösung durch Soda zugesetzt.

Das auf diese Weise erhaltene kohlensaure Uranoxydnatron ist zuweilen und namentlich dann ein reines, oder doch nahezu reines Präparat, wenn dasselbe eine reine lebhafte und satte citronengelbe Farbe besitzt. Da dieses aber nicht immer der Fall, und das kohlensaure Uranoxydnatron im Handel nicht beliebt ist, so wird mit demselben noch die nachfolgende Behandlung vorge-

nommen, um dasselbe in das beliebte, viel dunkler gelb gefärbte und auch wegen seines viel größeren Gehaltes viel ausgiebigere ammoniakhaltige Uranoxyd umzuwandeln.

Zu diesem Behufe wird das kohlensaure Uranoxydnatron in Wasser aufgelöst, wobei man darauf Rücksicht zu nehmen hat, daß sich diese Verbindung nur langsam in Wasser auflöst, weswegen man die Auflösung nicht eher als eine genügend gesättigte anzusehen hat, als bis dieselbe eine Dichte von 15 bis 18° B. zu erkennen giebt.

Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so läßt man die Flüssigkeit sich entweder durch Absetzen klären, oder unterwirft dieselbe der Filtration. Obgleich weder das Eine, noch das Andere Schwierigkeiten unterliegt, so kann man doch auch in der Art verfahren, daß man das kohlensaure Uranoxydnatron in schmale, hohe, hölzerne Behälter (von 2 — 3 Fuß Höhe und 8 — 10 Zoll Durchmesser) bringt und so lange Wasser langsam hindurchfließen läßt, bis alles kohlensaure Uranoxydnatron aufgelöst ist.

Bei dieser Behandlung bleiben die fremdartigen Stoffe, welche das kohlensaure Uranoxydnatron in größerem, oder geringerem Verhältniß verunreinigten, ungelöst zurück.

Die reine Lösung des kohlensauren Uranoxydnatrons wird nun zum Schlusse in einem gußeisernen Kessel zum lebhaften Kochen erhitzt, und so lange mit der nöthigen Unterbrechung mit einer Lösung von salzsaurem, oder schwefelsaurem Ammoniak (je nachdem das eine, oder das andere billiger ist) versetzt, als bei Zusatz einer neuen Portion desselben ein erneuertes Aufschäumen und erneuerte, oder lebhaftere Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak (neben den Wasserdämpfen) sich einstellt. Hierdurch findet nun die Fällung von schönem sattgelben ammoniakhaltigen Uranoxyd statt, welches man auf dieselbe Weise in Schalen aufsammelt, wie oben zum

Sammeln des kohlensauren Uranoxydnatrons vorgeschrieben ist.

Wenn sich trotz eines geringen Ueberschusses des zugesetzten Ammoniaksalzes bei fortgesetztem Kochen kein Uranoxyd mehr ausscheidet und die kochende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, so ist der Proceß beendet, und ist das erhaltene Uranoxyd nunmehr nur noch auszuwaschen und zu trocknen.

Da die hierbei erhaltenen Waschwässer, sowie die bei dieser letzten Behandlung verbliebene Mutterlauge in fast allen Fällen noch etwas Uranoxyd in Auflösung enthalten, so hat man mit denselben, um einem Verluste vorzubeugen, eben so zu verfahren, wie schon oben in Bezug auf die Mutterlaugen vom kohlensauren Uranoxydnatron angegeben ist.

Was die bei diesem Verfahren anzuwendenden Mengen von Ammoniaksalzen anlangt, so sind dieselben sehr gering. Es ist von denselben nämlich nur so viel nothwendig, daß die Säure des einen, oder des andern der genannten Ammoniaksalze ausreicht, um die Menge des im kohlensauren Uranoxydnatron enthaltenen Natrons zu sättigen.

Da nun das kohlensaure Uranoxydnatron 22,9 Proc. Natron enthält, so sind zur Zersetzung von 100 Pfd. wasserfreiem kohlensauren Uranoxydnatron nur gegen 49 Pfd. schwefelsaures Ammoniak, oder statt dessen nur 39 — 40 Pfd. Salmiak nothwendig.

Wenn nun weiter berücksichtigt wird, daß das schwefelsaure Ammoniak oft um den vierten Theil des Preises vom kohlensauren Ammoniak zu haben ist, dieses letztere aber außerdem bei jenen Methoden der Uranoxydbereitung, welche auf dessen Anwendung beruhen, in drei- bis fünffacher Menge von der Menge, in welcher bei der Methode des Verfassers das schwefelsaure Ammoniak anzuwenden ist, erfordert wird, so ergiebt sich aus diesem Grunde allein schon die Vortheilhaftigkeit dieser Methode, ganz abgesehen von andern Vorzügen. (Polyt. Journ. Bd. 156. S. 207.)

Da sich bei der Feststellung der obigen Fabrikationsmethode des Uranoxyds das Bedürfniß herausstellte, die Zusammensetzung des kohlensauren Uranoxydnatrons kennen zu lernen, so nahm der Verf. eine Analyse vor. Nach derselben enthält das kohlensaure Uranoxydnatron, welches sich als schwer lösliches, schön citronengelbes Pulver beim Abdampfen der wässerigen Lösungen von kohlensaurem Uranoxydnatron niederschlägt, in 100 Theilen

Uranoxyd	52,7
Natron	22,9
Kohlensäure	23,7
Wasser	0,7
	100,0

und ist somit $= 2 (NaO, CO^2) + U^2O^3, CO^2$, welche Zusammensetzung eine analoge von der des von Ebelmen analysirten kohlensauren Uranoxydkalis ist.

Diese Verbindung löst sich im Wasser nur langsam auf und giebt bei einer Temperatur von beiläufig 12° R. eine gesättigte Lösung von 1,161 spec. Gewicht.

Das kohlensaure Uranoxydnatron verliert bei gelindem Erhitzen etwas Wasser, bei weiterem Erhitzen färbt es sich, noch ehe es zum Glühen gelangt, unter Verlust eines großen Theils seiner Kohlensäure lichtziegelroth. Beim Rothglühen verliert es einen weiteren Antheil, aber selbst durch halbstündiges Rothglühen nicht den ganzen Gehalt an Kohlensäure.

Das Steinbühler Gelb, eine neue Art Chromgelb.

Unter dem in der Ueberschrift angegebenen Namen befindet sich seit einiger Zeit eine gelbe Farbe im Handel, die sicher ist, viele Gönner zu finden, obgleich ihr Preis weit höher, als der des gewöhnlichen Chromgelbs ist. Dieselbe ist prachtvoll gelb und sticht von den be-

sten Sorten Chromgelb wesentlich ab. Sie ist pulverig, von geringem spec. Gewicht, verliert bei schwacher Glühhitze nicht an Gewicht, wird dabei vorübergehend rothbraun, giebt an Wasser einen Theil ab, ohne sich ganz darin zu lösen. In Salzsäure und Salpetersäure löst sie sich; wenn die Säure koncentrirt aufgegossen wird, tritt ein leichtes Aufbrausen ein. Mit wenig Säure hergestellt ist die Lösung etwas trübe, ohne jedoch bei der Filtration einen erheblichen Theil zurück zu lassen. Mit Alkohol erhitzt, wird die salzsaure Lösung intensiv dunkelgrün; wird weiter Alkohol und dann Schwefelsäure zugesetzt, so tritt eine weiße Fällung ein. Gypslösung fällt die salzsaure Lösung der Farbesubstanz nicht, Schwefelsäure thut dieß mit und ohne Alkoholzusatz. Die salpetersaure Lösung der Farbesubstanz wandelt ihre rothgelbe Farbe durch Erhitzen mit Weingeistzusatz in schönes Blau um. Wird der verdünnten salpetersauren Lösung essigsaures Blei zugesetzt, so tritt ein schwerer Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleies ein. Wurde Bleiüberschuß zugegeben, abfiltrirt, der Bleiüberschuß und der Kalk durch Schwefelsäure ausgefällt, Alkohol zugesetzt, abfiltrirt, eingedampft, so ergeben größere Mengen einen Rückstand, der, in Wasser gelöst, mit Platinchlorid unter Salzsäurezusatz die Oktaeder von Kaliumplatinchlorid giebt. Talkerde, oder andere Basen, als Kalk und Kali, ergab die Untersuchung nicht. Von Säuren war außer der nach dem Vorhergehenden unzweifelhaft vorhandenen Chromsäure nur noch Schwefelsäure in geringer Menge vorhanden

Als Dr. L. Pappenheim, dem wir diese Untersuchung danken, eine heiß gesättigte Lösung von saurem chromsauren Kali mit gesättigter Chlorkalciumlösung zusammen mischte, resultirte ein Niederschlag, der, ausgewaschen und getrocknet, von dem Steinbühler Gelb nicht zu unterscheiden war.

An destillirtes Wasser gab die Farbsubstanz 3,1 Proc. nach kurzer Berührung ab. Das gelbe Filtrat gab mit salpetersaurem Silber die rothe Fällung von chrom=

saurem Silber, das sich nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure schnell in weißes Chlorsilber umwandelte. Schwefelsäure und Alkohol bewirken in dem Filtrate eine starke Trübung. Mit reducirenden organischen Stoffen und Salzsäure gekocht, verliert das gelbe Filtrat seine Farbe, ohne jedoch mehr, als einen Stich ins Grünliche anzunehmen. Essigsaures Blei fällt das gelbe Filtrat mit der Farbe des chromsauren Bleies. Platinchlorid trübt das ursprüngliche Filtrat sehr schwach. Auch nach 16 Stunden setzt sich kein Niederschlag ab.

Das Steinbühler Gelb ist sonach qualitativ aus Chromsäure, Kalk und Kali zusammengesetzt und giebt an kaltes Wasser nach kurzer Berührung chromsauren Kalk ab.

Die Giftigkeit der Chromsäure und der zur Lösung kommenden Salze derselben, und der Umstand, daß die Farbe, wenn auch nicht bedeutende, so doch immer merkliche Mengen Chromsäure an kaltes Wasser schon in Lösung giebt, lassen das Steinbühler Gelb als eine höchst gefährliche Farbensubstanz erscheinen, an deren Verwendung für die Zwecke der Konditoren und ähnlicher Gewerbe nicht gedacht und vor der nicht genug gewarnt werden kann. (Monatsbl. des Gewerbevereins zu Köln, Mai 1859.)

Kobaltgelb.

Hayes hat gefunden, daß man das Kobaltgelb mit großer Leichtigkeit darstellen kann, wenn man Dämpfe von Untersalpetersäure in eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul leitet, die etwas Kali enthält. Wenn man von Zeit zu Zeit etwas neues Kali hinzusetzt, wird auf diese Weise alles Kobalt in Kobaltgelb übergeführt. Die Untersalpetersäure stellt der Verf. dar durch Zusammenbringen eines Stromes von Stickstoffoxydgas mit einem Strom atmosphärischer Luft. (Wagner's technolog. Jahresbericht 1861, S. 279.)

Nickelgelb.

Das phosphorsaure Nickeloxydul, welches, nachdem es an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden ist, eine grünlichweiße Farbe hat, wird beim Rothglühen gelb, könnte also als solide gelbe Farbe verwendet werden. (Comptes rend. T. 48. pag. 295.)

Anwendung der antimonigen Säure zur Darstellung einer gelben Malerfarbe und von Neapelgelb von Dr. John Stenhouse und George Hallett.

Hierzu benutzen die oben Genannten das natürliche Antimonoxyd, welches von hellgelber bis gelblichrother Farbe an verschiedenen Orten vorkommt, gewöhnlich gemengt mit Grauspießglanzerz (Schwefelantimon), durch dessen mehr, oder weniger fortgeschrittene Oxydation es nach der Meinung der Mineralogen entstanden ist; außerdem enthält dasselbe oft Eisenoxyd, Kieselerde und manchmal auch Arsenik und Wasser. Nachdem das natürliche Antimonoxyd durch Handscheidung und Schlämmen von seiner Gangart so gut als thunlich befreit worden ist, verwandeln sie es durch Mahlen und Sieben in ein feines Pulver. Dieses wird in Muffeln, oder Flammöfen bei niedriger Rothglühhitze vorsichtig geröstet und dabei zeitweise mit einer Harke umgerührt. Während des Röstprocesses, bei welchem die angegebene Temperatur nicht überschritten werden darf, entwickelt das gepulverte Erz Dämpfe von Wasser, Schwefel und schwefliger Säure nebst antimonialischem und arsenikalischem Rauch und wird allmälig heller von Farbe und strengflüssiger. Dieser Proceß, welcher gewöhnlich zwei bis drei Stunden dauert, ist als beendigt zu betrachten, wenn keine schwefeligen, antimonialischen und arsenikalischen Dämpfe mehr entstehen und die Farbe des Pulvers nicht mehr heller oder blässer wird. Man findet

dann, daß fast sämmtliches Antimon im gerösteten Erz in wasserfreie antimonige Säure übergegangen ist.

Die so erhaltene unreine antimonige Säure wird nun durch Mahlen und Schlämmen mit Wasser in ein fast unfühlbares Pulver verwandelt. Getrocknet stellt sie dann ein weißes Pigment dar.

Vermengt man nun 8 Theile natürliches Antimonoxyd, oder nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte antimonige Säure mit 3 Theilen Mennige, oder Bleiglätte und 1 Th. Zinkoxyd im Zustande eines feinen Pulvers innig mit einander, so kalcinirt man sie alsdann in Tiegeln, oder Muffeln bei der Rothgluth, bis eine Verbindung bewerkstelligt und das gelbe Pigment erzeugt ist. Die Masse wird alsdann in ein feines Pulver verwandelt, welches, mit Leinöl, oder Firniß abgerieben, als Anstreichfarbe dient. Dem erwähnten Gemenge kann man auch beiläufig 4 Th. Kochsalz zusetzen, in diesem Falle muß aber das kalcinirte Produkt gewaschen werden.

Indem man das angegebene Verhältniß der Gemengtheile in nachstehender Weise abändert, erhält man Neapelgelb (antimonsaures Bleioxyd) von verschiedenen Nüancen.

1.

Antimonige Säure	4	Theile.
Bleioxyd	2	"
Zinkoxyd . . .	1	"

2.

Antimonige Säure	1	Theil.
Bleioxyd	2	"
Zinkoxyd . . .	1	"

3.

Antimonige Säure	3	Theile.
Bleioxyd	3	"
Zinkoxyd . . .	1	"

4.

Antimonige Säure	1	Theil.
Zinkoxyd	1	"
Bleioxyd . . .	1	"

5.

Antimonige Säure	1	Theil.
Bleioxyd . . .	1	"

6.

Antimonige Säure	2	Theile.
Bleioxyd . . .	1	"

(Repert. of Pat. Inv. Nov. 1861. S. 374.)

Drittes Kapitel.

Orangegelbe Farben.

Die Fabrikation der Mennige, nach C. L. Burton in Paris.

Dieses Verfahren, welches für J. H. Johnson am 8. Mai 1862 in England patentirt wurde, bezweckt die Umwandlung des freien Bleioxyds und der anorganischen Bleisalze in Mennige, indem man dieselben mit Kali-, oder Natronsalpeter und (um das neutrale Bleisalz in basisches zu verwandeln) mit kohlensaurem Kali, oder Natron vermengt und dieses Gemenge der Einwirkung einer hohen Temperatur aussetzt.

Wenn man nämlich Bleioxyd, oder basische Salze desselben mit Mineralsäuren, gemengt mit Kali-, oder Natronsalpeter, auf der dunklen Rothglühhitze erhält, so findet folgende Zersetzung statt: 1 Aequivalent des salpetersauren Alkalis wird in salpetrigsaures Salz verwandelt, und die frei gewordenen 2 Aequivalente Sauerstoff werden verwendet, um 6 Aequivalente Bleioxyd höher zu oxydiren, so daß 2 Aequivalente Mennige $2(Pb_3O_4)$ gebildet werden. Es ist einleuchtend daß

sich zu diesem Verfahren diejenigen Bleisalze nicht eignen, deren Säure zerstört würde, bevor sich das Bleioxyd höher oxydirt, daß man also auf die Bleisalze mit beständigen Säuren beschränkt ist, z. B. kohlensaures, schwefelsaures, phosphorsaures, arsensaures, borsaures, salpetersaures Bleioxyd und Chlorblei. Während man das kohlensaure Bleioxyd (und das Bleioxydhydrat) direkt mittels Salpeter in Mennige verwandeln kann, muß man den übrigen erwähnten Bleisalzen zu diesem Zwecke auf jedes Aequivalent kohlensaures Kali, oder Natron zusetzen, um sie basisch zu machen.

Soll z. B. schwefelsaures Bleioxyd in Mennige verwandelt werden, so müßte man folgendes Gemenge anwenden:

	Gewichtstheile.
1 Aequivalent gereinigtes und getrocknetes schwefelsaures Bleioxyd, oder	1,894
1 Aeq. kohlensaures Natron, oder	0,665
$\frac{1}{6}$ Aeq. Natronsalpeter, oder	0,143

Wenn man dieses Gemenge in Gegenwart eines Ueberschusses von Salpeter auf die dunkle Rothglühhitze bringt, so erhält man in der That eine Masse von schöner zinnoberrother Farbe, welche das Bleisuperoxydul enthält. Da letzteres unauflöslich ist, so braucht man diese Masse nur mit Wasser auszulaugen, welches die löslichen (schwefelsauren, salpetersauren und salpetrigsauren) Salze auflöst, dann den Rückstand abtropfen zu lassen und zu trocknen. Wenn man die Produkte dieses Processes mit Sorgfalt sammelt, wird man nahezu die nach der Theorie aus obiger Gleichung sich ergebenden Quantitäten von Mennige, sowie von schwefelsaurem und salpetrigsaurem Natron, erhalten, nämlich:

	Gewichtstheile.
Mennige	1,427
Schwefelsaures Natron	0,800
Salpetrigsaures Natron	0,143

Zum Schmelzen derartiger Gemenge muß man Gefäße anwenden, welche sowohl der Einwirkung der Hitze, als derjenigen des schmelzenden Salpeters und des angewendeten Bleisalzes zu widerstehen vermögen.

Nach diesem Verfahren erhält man im Gegensatz zu dem alten Verfahren ein Produkt von konstanter Zusammensetzung, welches der Formel $Pb_3\ O_4$ entspricht. (Deutsche illustr. Gewerbezeitung.) —

Die Zinnoberbereitung mittels Schwefelkalium; vom Berg-Ingenieur Magnus Firmenich in Köln.

Der Zinnober tritt in der Natur auf theils in Krystallen, theils krystallinisch, derb und erdig, als späthiger, faseriger und erdiger Zinnober, und zwar entweder auf Lagern und Gängen, oder als erdige und staubartige Theile der ganzen Gebirgsmasse beigemengt. Ebenfalls wird solcher auf chemischem Wege, auf trocknem, wie auf nassem, dargestellt, auf trocknem jedoch bei weitem am meisten.

Bei der Bereitung im Großen bringt man gewöhnlich Schwefel und Quecksilber im Verhältniß von 1 : 7 in einem eisernen Geräth zum Schmelzen und unterwirft das erhaltene Schwefelquecksilber einer Sublimation in irdenen feuerfesten Gefäßen, oder man mischt, wie in Idria, Quecksilber und fein gepulverten Schwefel vorher in rotirenden Fässern und bewirkt die chemische Verbindung und Sublimation durch Erhitzen der Mischung in gußeisernen Kolben.

Eine Darstellung, welche noch weniger bekannt sein dürfte, jedoch ihrer überaus günstigen Resultate halber in Bezug auf Farbe des Produktes und Haltbarkeit desselben im Feuer, vor allen andern Methoden den Vorzug verdient, ist die Zinnoberfabrikation mittels Schwefelkalium. Dieselbe bedingt vorab die Bereitung eines möglichst reinen Schwefelkaliums. Dasselbe kann zwar auf verschiedene Weise im Maximum dargestellt werden,

jedoch ist die Bereitung mittels Aetzkalilauge und Schwefel im Ueberschuß durch Kochen, sowie durch Schmelzen von Pottasche und Schwefel für die Zinnoberbereitung verwerflich, da sich dabei unterschwefligsaures, oder schwefelsaures Kali bildet, welche der Zinnoberbereitung hindernd in den Weg treten.

Ein ganz reines Schwefelkalium ist nur dadurch zu erzielen, daß schwefelsaures Kali mittels Holzkohle reducirt wird; durch nachheriges Sättigen mit Schwefel verschafft man sich alsdann die zur Bereitung geeignete Lauge. Man nehme z. B. 20 Theile fein gepulvertes schwefelsaures Kali und 6 Theile gepulverte Holzkohle, mische sie gehörig miteinander und fülle damit hessische Schmelztiegel von einem Quart bis zu $\frac{3}{4}$ ihres Inhalts an. Diese werden, gut bedeckt, in einem Schmelzofen erhitzt, wobei die Masse nach und nach in heftiges Kochen geräth, welches nach erfolgtem Durchschmelzen aufhört. Nunmehr hat sie das Ansehen von geschmolzenem Metall; es ist nun Einfach-Schwefelkalium ($K\dot{S}$) entstanden, eine Substanz, die nach dem Erkalten eine braune, oder rothe Farbe zeigt, krystallinisch ist und an der Luft schnell feucht wird und zerfließt. Hierzu gießt man Regenwasser im Verhältniß von 2 : 7 und bringt die Mischung in einem eisernen Kessel zum Kochen. Alsdann wird die Lösung filtrirt und durch Erkalten das nicht reducirte schwefelsaure Kali abgesondert, indem solches sich an den Wänden in Krystallen absetzt. Die auf solche Weise gereinigte Lauge wird sodann neuerdings zum Kochen gebracht und nach und nach gestoßener Schwefel bis zur Sättigung, welche an dem Aufwallen der Flüssigkeit und Bildung von Blasen an der Oberfläche zu erkennen ist, zugefügt. Das Einfach-Schwefelkalium nimmt bis zur vollständigen Sättigung noch 4 Atome Schwefel auf, muß jedoch alsdann sorgfältig vor dem Zutritt der Luft bewahrt werden, da deren Sauerstoff zersetzend auf dasselbe einwirkt.

Um nun zur Fabrikation des Zinnobers überzugehen, füllt man Flaschen mit je 10 Pfd. Quecksilber

2 Pfd. Schwefel und $4\frac{1}{2}$ Pfd. Schwefelkaliumlauge und bringt solche, vorher mäßig erwärmt, in eine eigens dazu vorgerichtete Schaukel, deren Kasten mit Strohpolster versehen ist und gewöhnlich zwei Flaschen faßt. Dieselbe wird bei der Arbeit zur Vermehrung des Effekts gegen ein Strohpolster gestoßen. Nach $1\frac{1}{2}$= bis 2stündigem Schaukeln erwärmen sich die Flaschen allmälig, und die Mischung nimmt eine grünlich=braune Farbe an. Nunmehr tritt eine Verbindung des Quecksilbers mit dem Schwefel der gesättigten Schwefelkaliumlösung ein, während diese sich wieder aus dem zugesetzten Schwefel ergänzt. Man thut wohl, um die Mischung locker zu erhalten, die Flaschen von Zeit zu Zeit zu wenden. Nach ungefähr $3\frac{1}{2}$ Stunden wird das Quecksilber vollständig verbunden sein. Die Mischung hat eine dunkelbraune Farbe angenommen und erkaltet nun nach und nach. Die ganze Operation nimmt circa 5 Stunden in Anspruch. Alsdann bringt man die Flaschen in ein Wärmzimmer, in welchem die Temperatur auf 35 bis 40° R. gehalten werden muß. Hier färbt sich die Mischung allmälig roth, und zwar gewöhnlich innerhalb 2 bis 3 Tagen, während welcher Zeit dieselbe jedoch täglich drei bis vier Mal tüchtig aufgeschüttelt werden muß. Von wesentlichem Einfluß auf die Nüance der Farbe ist die Wärme. Je kälter die Mischung in die Schaukel gebracht wird, um so heller wird auch die Farbe des Fabrikats. So wird z. B. heller Karminzinnober mit gelblichem Stich dadurch dargestellt, daß man die Flaschen vor dem Stoßen im Winter eine Stunde lang der frischen Luft aussetzt, im Sommer dagegen eine Stunde lang in Kübel mit kaltem Wasser stellt.

Der in Flaschen fertige Zinnober ist nun noch von seinem überschüssigen Schwefel zu befreien. Zu dem Ende setzt man vorher zu jeder Flasche circa $\frac{1}{2}$ Quart reines Wasser zu und gießt die Mischung nach vorherigem tüchtigen Umschütteln auf ein Filter. Die Lauge fließt alsdann klar ab, worauf der auf dem Filter zurückgebliebene Zinnober in steinernen Töpfen mit Aetz=

-natronlauge versetzt wird, damit der überschüssige Schwefel aufgelöst werde. Später wird diese Lauge möglichst rein abgegossen, und der Zinnober bleibt zurück. Jedoch muß dieser noch oft mit Wasser ausgewaschen und sodann auf ein Filter gebracht werden, wo er durch fortwährendes Zusetzen von frischem Wasser von aller Lauge gänzlich befreit wird. Auf die Auflösung des überschüssigen Schwefels und die Entfernung der Lauge ist die größte Sorgfalt zu verwenden, denn lediglich von ersterer hängt die Feuerbeständigkeit, und von letzterer die Haltbarkeit der Farbe des Fabrikates ab. Die Filtrirarbeit erfordert durchschnittlich 2 bis 3 Tage. Nun ist der Zinnober noch zu trocknen; man bringt ihn dazu direkt vom Filter auf den Rost eines Trockenschrankes. Bei ganz mäßiger Wärme trocknet er hier so weit ab, daß er in Stücke bricht und sich nicht mehr feucht anfühlt. Jetzt auf eiserne Pfannen gelegt, wird er von Neuem in den Trockenofen gebracht und mit einer 3 Fuß langen eisernen Krücke fortwährend umgewendet. Die Hitze wird dabei auf circa 50° R. gesteigert. Nimmt der Zinnober durch die stärkere Hitze zeitweilig auch eine dunklere Färbung an, so ist dieß doch ohne Nachtheil, während er andererseits durch scharfes Trocknen an Feuerbeständigkeit bedeutend gewinnt. Das Trocknen, die letzte Manipulation dieser Fabrikationsmethode, nimmt ungefähr 5 Stunden in Anspruch.

Wie schon früher bemerkt, dürfte diese Darstellungsweise des Zinnobers allen andern Methoden den Rang streitig machen, denn das erzielte Fabrikat entspricht fürs erste allen Anforderungen in Bezug auf Schönheit der Farbe und Haltbarkeit derselben im Feuer, während bei den meisten anderen besonders letztere Eigenschaft, die Feuerbeständigkeit, vermißt wird; zweitens kalkulirt sich dasselbe bei diesen günstigen Resultaten auch noch bei weitem billiger, als der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Zinnober (Polytechnisches Centralblatt 1861, 1025).

Gautier-Bouchard's Verfahren zur Fabrikation des Zinnobers.

Das nachfolgende Verfahren theilt der Genannte, als auf Grund angestellter Versuche bei der Fabrikation des Zinnobers auf nassem Wege von ihm angewendet, mit. Er verwendet dabei geschwefeltes Ammoniumpolysulfuret. Die Operation ist leicht ausführbar und gelingt immer. Das Produkt ist sehr schön und läßt zwar in Bezug auf seine Haltbarkeit im Vergleich mit dem besten Produkte dieser Art vielleicht noch etwas zu wünschen übrig, der Verf. glaubt aber, daß man durch fortgesetzte Erfahrungen ein noch haltbareres Produkt erzielen könne. Schwefelammonium wurde nach den vorhandenen Angaben bisher nicht zur Zinnoberfabrikation verwendet, jedoch, wie in Macquer's Dictionnaire de Chimie von 1778 angeführt ist, bereits von Hoffmann, später aber von Liebig vorgeschlagen. Dieser Vorschlag scheint nicht befolgt, oder, insofern er doch (vielleicht in England) befolgt wurde, das Verfahren wenigstens nicht veröffentlicht worden zu sein.

Gautier-Bouchard verfährt folgendermaßen: Man bringt in eine thönerne Flasche, oder einen thönernen Krug von circa 1½ Litern Inhalt 200 Gramm Schwefelblumen, 400 Kubikcentimeter geschwefeltes Schwefelammonium von 1,034 spec. Gewicht und 1000 Grm. Quecksilber. Man verkorkt die Flasche sofort und bindet einen Faden über den Kork, welcher ohne diese Vorsicht durch den im Innern der Flasche entwickelten Druck herausgetrieben würde. Die Mischung in der Flasche wird nun 7 Stunden lang lebhaft geschüttelt und dann 3—4 Tage lang bei einer Temperatur von 50—60° C. stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit, oder selbst noch früher hat sie sich in eine dicke Masse von sehr schöner rother Farbe verwandelt. Man entkorkt nun die Flasche, gießt warmes Wasser hinein, schüttelt um und läßt die so verdünnte Masse herausfließen, worauf man den Zinnober mit warmem Wasser wäscht, bis er

keine Spur von Schwefelammonium mehr enthält. Nach dieser ersten Reinigung schlämmt man den Zinnober, wobei die gröbern Theile zu Boden fallen, während die feinen Theile mit dem Wasser fortgehen, aus welchem man sie in anderen Gefäßen sich absetzen läßt. Man sammelt diesen Absatz und läßt ihn abtropfen, womit die Operation beendet ist. Es ist jedoch gut, den Zinnober noch mit Salpetersäure zu behandeln, wie Leuchs angerathen hat, da er dadurch haltbarer zu werden scheint. Nach dieser Behandlung wäscht man ihn erst mit warmem, dann mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, läßt ihn abtropfen und bringt ihn in die Trockenkammer. Der nach diesem Verfahren erhaltene Zinnober besitzt eine sehr lebhafte rothe Farbe und übertrifft in dieser Beziehung alle Zinnobersorten, welche der Verf. gesehen hat. **(Bull. de la soc. ind. de Mulhouse,** Juni 1862, S. 258.) —

Bereitung eines schönen karmoisinroth gefärbten Antimonzinnobers nach Böttger in Frankfurt a. M.

Man fügt in einer Porcellanschale zu 1 Gewichtstheil officinellen Antimons von 1,35 spec. Gewicht eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron (bestehene aus $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen des Natronsalzes und 3 Gewichtstheilen Wasser), erhitzt langsam, unter fortwährendem Umrühren, bis aus der Flüssigkeit sich nichts mehr abscheiden will. Man erhält so eine Schwefelantimonverbindung von außerordentlich schön karmoisinrother Farbe, muß aber Sorge tragen, daß vor dem Aussüßen derselben auf dem Filter die anhängende Mutterlange möglichst abtropfe, und der Zinnober dann nicht mit Wasser zusammengebracht werde, weil durch das in der Mutterlauge noch anwesende Chlorantimon leicht in Folge der Bildung von Algarothpulver, eine Verunreinigung des Zinnobers stattfinden könnte. Man süßt

daher das Präparat am vortheilhaftesten die ersten Male mit ganz verdünnter Essigsäure und erst zuletzt mit Wasser aus.

Kocht man den Antimonzinnober mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so verwandelt er sich in Kermes. Durch die Behandlung mit Essigsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Borsäure, Citronensäure, Weinsäure, mit achtfach verdünnter Schwefelsäure, desgleichen mit einer Auflösung von saurem oxalsaurem Kali, und von unterschwefligsaurem Natron, wird er weder in der Kälte, noch in der Wärme zersetzt, ja er scheint sogar bei der Behandlung mit den genannten Stoffen an Farbenintensität noch zu gewinnen; dagegen wird er von Salzsäure, desgleichen von Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht mit Leichtigkeit zersetzt, ebenso in der Wärme von Chromsäure. Aetzammoniak löst ihn unvollständig auf, dagegen wird er in der Wärme von Kali- und Natronlösung mit Leichtigkeit vollständig gelöst, eine Flüssigkeit bildend, deren man sich in geeigneten Fällen zur Schwärzung von polirten kupfernen Gegenständen mit Vortheil wird bedienen können. (Polyt. Notizbl. 1857, Nr. 6.)

Antimonzinnober.

Rieckher hat die Arbeit von Mathieu-Plessy über den Antimonzinnober wiederholt und die nämlichen Resultate erlangt, daß die Verbindung kein Antimonoxysulfuret, sondern nur eine besondere Modifikation des Antimonsulfurets sei, daß sie jedoch die Eigenschaft besitzt, durch Trocknen oxyd- und sulfidhaltig zu werden.

Rieckher interpretirt die Reaktion bei Bildung des Antimonzinnobers nach der Methode von Mathieu-Plessy in folgender Weise:

3 At. unterschweflig-saures Natron [$3(NaO, S_2O_2)$], 1 At. Antimonchlorür ($SbCl_3$) und Salzsäure ($nHCl$) treten in Aktion. Die unterschweflige Säure zerfällt in

Gegenwart der Salzsäure in schweflige Säure und freien Schwefel, demnach

unterschwefligsaures Natron $3\ (NaO, S_2O_2)$ Antimonoxyd SbO_3 und Salzsäure $3\ ClH$	geben	Antimonzinnober SbS_3 schwefelsaures Natron $3\ (NaO, SO_3)$ und Salzsäure $3\ ClH$.

Wagner ist ebenfalls der Ansicht, daß der Antimonzinnober sauerstofffrei sei. Im technologischen Kabinete der Universität Würzburg befindet sich ein Stück scheinbar krystallisirten Antimonzinnobers von prachtvoller Farbe, schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts der Sammlung einverleibt, der augenscheinlich aus dem strahlig krystallisirten grauen Schwefelantimon, vielleicht durch Erhitzen und schnelles Abkühlen dargestellt worden ist, ohne daß die Verbindung ihre Form verändert hat. Sie ist eine Pseudomorphose von amorphem Antimonsulfuret nach Grauspießglanzerz. Die Zusammensetzung ist genau nach der Formel SbS_3. (Wagner's Jahresbericht über die Fortschritte der chem. Technologie 1856. S. 153.) —

Die fabrikmäßige Darstellung des Antimonzinnobers von E. Kopp.

Die bisher zur Darstellung des Antimonzinnobers angegebenen Verfahrungsarten, welche sämmtlich auf die Anwendung ziemlich koncentrirter Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Antimonchlorid beruhen, bieten folgende Uebelstände dar: 1. Die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron statt des wohlfeileren Kalksalzes. 2. Daß koncentrirte Lösungen angewendet werden, wobei es im Großen sehr schwer ist, die Reaktion in dem Momente, wo die Farbe die größte Lebhaftigkeit und Schönheit erlangt hat, anzuhalten. In warmen koncentrirten Lösungen geht die Farbe des Nieder-

schlags sehr rasch in Orange, Orangeroth, dann in reines Roth und darauf in Karmoisinroth über, welches mehr und mehr dunkel und bräunlich wird. Man muß daher die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag entstanden ist, in einem gewissen Moment sehr rasch entfernen, was leicht mit Verlust verbunden ist, und außerdem oft veranlaßt, daß eine erhebliche Menge Antimonoxyd, oder vielmehr basisches Antimonchlorid dem Niederschlage beigemengt bleibt. Außerdem findet bei der Anwendung koncentrirter Lösungen eine starke Entwickelung von schwefeliger Säure statt, was sehr lästig ist. 3. Indem man die Flüssigkeit, aus welcher der Antimonzinnober sich abgeschieden hat, weggießt, verliert man nicht nur die alkalische Basis, sondern auch einen Theil des Schwefels, nämlich den Theil, welcher als schweflige Säure entweicht; dieser Theil beträgt mehr, als derjenige Theil, welcher in den Antimonzinnober übergeht.

Nach dem Verfahren von Kopp, welches nachstehend beschrieben wird, bereitet man den Antimonzinnober dadurch, daß man Antimonchlorid auf eine ziemlich verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Kalk wirken läßt, und benutzt die Flüssigkeit, aus welcher der Antimonzinnober sich abgeschieden hat, immer wieder, so daß die schweflige Säure nicht verloren geht.

1. Bereitung des Antimonchlorids. Die Zersetzung des Schwefelantimons durch Salzsäure, welche im Kleinen so leicht von statten geht, wird eine fast unausführbare Operation, wenn man im Großen arbeitet. Man muß nämlich die Säure kochen lassen und einen Ueberschuß von Schwefelantimon anwenden, um eine hinreichend koncentrirte und nicht zu viel freie Säure enthaltende Lösung zu gewinnen. Das überschüssige Schwefelantimon setzt sich aber leicht ab und bildet einen dichten festen Bodensatz, welcher schwierig wieder abzulösen und in der Flüssigkeit zu zertheilen ist. Andererseits kann man nur thönerne Gefäße, welche der Säure widerstehen, anwenden, diese zerbrechen aber leicht. Endlich ist die Entwickelung von Schwefelwasser-

stoff- und Salzsäuregas, welche beim Kochen der Mischung stattfindet, höchst lästig, und doch ist es schwierig, diese Gase zu verdichten. Der Verfasser fand in einer Reihe von Versuchen, bei denen sowohl thönerne Gefäße, die in einem Sandbade, oder in einem Theerbade erhitzt wurden, als bleierne Gefäße angewendet wurden, daß man, statt das Schwefelantimon direkt mit Salzsäure zu behandeln, entschieden leichter zum Ziele gelangt, wenn man dasselbe vorher bei mäßiger Hitze in einem Luftstrome, welcher Wasserdampf enthält, röstet. Das Schwefelantimon verwandelt sich dabei größtentheils in Antimonoxyd. Die schweflige Säure, welche beim Rösten entsteht, wird zur Darstellung von unterschwefligsaurem Kalk benutzt. Das Antimonoxyd löst man nachher in gewöhnlicher Salzsäure auf, was ganz leicht von statten geht. Wenn beim Rösten des Schwefelantimons antimonige Säure (unter welcher Bemerkung der Verf. wohl die Verbindung SbO_4, oder vielmehr $SbO_3 + SbO_5$ versteht) entstanden ist, die sich in Salzsäure schwer auflöst, so macht man dieselbe auf die Weise zugute, daß man den Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure sammelt, mit einer Lösung von Chlorkalcium, oder unterschwefligsaurem Kalk, die das anhängende Antimonchlorid auflöst, wäscht und darauf nach dem Trocknen mit einer angemessenen Quantität Schwefelantimon und etwas gebranntem Kalk schmilzt, um Alles in sogenanntes Spießglanzglas zu verwandeln. Der Zusatz einer kleinen Menge Kalk hat dabei den Zweck, das Chlorantimon, welches dem Rückstande noch anhängen könnte, zu zersetzen.

2. Bereitung des unterschwefligsauren Kalkes. Dieses Salz bereitet man sehr wohlfeil, indem man schweflige Säure auf Schwefelkalcium, Mehrfach-Schwefelkalcium, oder basisches Schwefelkalcium (Kalciumoxysulfuret) wirken läßt. Die schweflige Säure erzeugt man durch Verbrennen von Schwefel, oder Schwefelkies, oder durch Rösten von Schwefelantimon. Das Mehrfach-Schwefelkalcium wird durch Kochen von

fein zertheiltem Schwefel mit Kalkmilch dargestellt. Der so erhaltenen Lösung von Kalciumpolysulfuret fügt man zweckmäßig eine gewisse Menge zu feinem Pulver zerriebenes Kalciumoxysulfuret (Rückstand vom Auslaugen der rohen Soda) hinzu; hat man kein Kalciumoxysulfuret, so wird statt dessen etwas Kalk zugesetzt.

Um die schwefelige Säure auf das Gemenge von Schwefelkalcium und Kalciumsulfuret wirken zu lassen, benutzt man den von dem Verfasser angewendeten Apparat Fig. 4. Derselbe besteht aus einem hölzernen Kasten, in welchem ein Schaufelrad sich umdreht, wodurch eine heftige Bewegung der Flüssigkeit und zugleich ein Ansaugen der schwefeligen Säure bewirkt wird. Letztere strömt oben an dem einen Ende des Kastens in denselben ein. Durch Querwände, welche von dem Deckel des Kastens bis nahe an die Flüssigkeit heruntergehen, wird das Gas gezwungen, sich nach der Flüssigkeit hin zu bewegen, und durch die Drehung des Schaufelrades wird bewirkt, daß fortwährend neue Antheile derselben in Tropfen und feinen Strahlen mit der schwefeligen Säure in Berührung kommen. Am hintern Ende des Kastens strömt das Gas in einen zweiten Kasten von derselben Einrichtung, in welchem die letzten Antheile von schwefeliger Säure absorbirt werden; das nicht absorbirte Gas, hauptsächlich aus Stickstoff bestehend, entweicht am hinteren Ende des zweiten Kastens in einen Schornstein. Mit dem Einleiten von schwefeliger Säure wird fortgefahren, bis die Flüssigkeit in dem ersten Kasten schwach sauer reagirt. Mittels eines Hahnes wird sodann dieser Kasten entleert, worauf man den Inhalt des zweiten Kastens in den ersten Kasten abzapft und den zweiten Kasten mit frischer Masse beschickt. Die schwefelige Säure macht zunächst den Schwefel frei und bildet schwefligsauren Kalk, welcher in Gegenwart dieses Schwefels und des noch nicht zersetzten Schwefelkalciums sich fast augenblicklich in unterschwefligsauren Kalk verwandelt. Die Reaktion wird durch die in dem Apparat stattfindende Temperatur-

erhöhung befördert. Man untersucht die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit, um zu sehen, ob sie noch alkalisch, oder ob sie neutral, oder sauer ist. Sobald sie schwach sauer geworden ist, läßt man sie aus dem Apparat in einen großen Behälter fließen, in welchem sie gewöhnlich von selbst neutral wird, indem sie noch etwas suspendirtes basisches Schwefelkalcium enthält, welches sich nach und nach auflöst. Sollte sie, nachdem man sie unter öfterem Umrühren einige Zeit hat stehen lassen, immer noch sauer sein, so fügt man etwas Schwefelkalcium hinzu, bis sie neutral geworden ist, was gewöhnlich durch Bildung eines schwarzen Niederschlags von Schwefeleisen sich zu erkennen giebt. Man läßt die Flüssigkeit einige Zeit lang stehen, damit die Unreinigkeiten sich zu Boden setzen, und zieht sie dann klar ab. Sie bildet eine fast reine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk. Derselbe Behälter, welcher zur Bereitung dieser Lösung dient, kann auch für die nachher erwähnte Neutralisation der im Laufe der Fabrikation gewonnenen sauren Flüssigkeiten verwendet werden.

3. Bereitung des Antimonzinnobers. Der Antimonzinnober wird mittels der in vorstehend beschriebener Weise dargestellten Lösungen von Antimonchlorid und unterschwefligsaurem Kalk dargestellt. Der dabei anzuwendende Apparat besteht aus mehreren hölzernen Kufen von 20 — 30 Hektolitern Inhalt, die etwa 1 Meter über dem Fußboden aufgestellt sind. Diese Kufen sind mit der nöthigen Einrichtung versehen, damit ihr Inhalt durch Wasserdampf erhitzt werden könne; dieß geschieht entweder durch ein kupfernes, oder bleiernes Rohr, welches etwa 2 Decimeter über dem Boden der Kufe in dieselbe ausmündet, oder besser durch ein in der Kufe liegendes spiralförmiges Rohr, welches den Dampf nicht in die Kufe austreten läßt, da in diesem Falle der Zutritt des Kondensationswassers zu dem Inhalte der Kufe vermieden wird.

Wenn der Dampf in dem Kessel eine Expansivkraft von 2 bis 3 Atmosphären hat, füllt man die Kufen zu

I mit der Lösung von unterschwefligsaurem Kalk. In die erste Kufe gießt man sodann nach und nach Antimonchloridlösung und zwar immer 2 bis 3 Liter auf einmal. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, welcher sich fast augenblicklich wieder auflöst. Wenn der Niederschlag sich trotz des Umrührens der Flüssigkeit nicht sogleich wieder auflöst, unterbricht man den Zusatz von Antimonchloridlösung, und man setzt von derselben überhaupt nur so viel zu, daß immer ein gewisser Ueberschuß von unterschwefligsaurem Kalk vorhanden bleibt. Die Flüssigkeit in der Kufe muß vollkommen klar erscheinen. Sollte nur im Mindesten eine weiße Trübung darin sein, so müßte man noch etwas unterschwefligsauren Kalk zusetzen, um dieselbe zum Verschwinden zu bringen. Man läßt dann Dampf zutreten und erhöht dadurch nach und nach die Temperatur der Flüssigkeit auf 50 bis 60, oder sogar bis auf 70° C., indem man sie beständig umrührt. Die Reaktion tritt nun alsbald ein; die Flüssigkeit färbt sich nach und nach strohgelb, darauf citronengelb, orange, nimmt dann eine röthlich-orange Farbe an und wird endlich sehr lebhaft orangeroth. Wenn dieß der Fall ist, unterbricht man den Zutritt des Dampfes. Die in der Flüssigkeit, welche man fortwährend langsam umrührt, enthaltene Wärme genügt nun, um die Reaktion zu beendigen und die Farbe ihre größte Lebhaftigkeit annehmen zu lassen. Wenn man das Erhitzen noch fortsetzte, würde die orangerothe Farbe nach und nach in reines Roth und dann in Karmoisinroth übergehen, welches immer dunkler wird, sich bräunen und zuletzt fast schwarz werden würde. Es ergiebt sich hieraus, daß man durch passende Regulirung der Temperatur verschiedene Nüancen der Farbe erhalten könne, und zwar alle Nüancen zwischen Orange und Schwarzbraun. Wenn die Farbe den gewünschten Ton erhalten hat, deckt man die Kufe zu und läßt den Niederschlag sich absetzen.

Wenn man mit Sorgfalt und mit den angemessenen Mengeverhältnissen von Chlorantimon und unter-

schwefligsaurem Kalk gearbeitet hat, klärt der Inhalt der Kufe sich sehr schnell. Der Niederschlag sammelt sich am Boden und bildet eine ziemlich dichte, obschon sehr fein zertheilte pulverige Masse. Man zieht die klare Flüssigkeit, welche stark nach schwefliger Säure riecht, von dem Niederschlag ab, wozu an der Kufe in verschiedener Höhe Hähne angebracht sind, und läßt sie durch bleierne Röhren, oder in hölzernen Rinnen in ein Reservoir fließen. In dieses Reservoir hat man vorher eine gewisse Quantität einer Mischung von Kalciumoxysulfuret und Schwefelkalciumlösung gegossen. Indem die mit schwefliger Säure beladene Flüssigkeit dazu kommt, entsteht sogleich wieder unterschwefligsaurer Kalk, wodurch die schwefelige Säure wieder gebunden wird.

Da das Antimonchlorid immer ziemlich viel Eisenchlorid enthält, so ist es leicht, diese letztere Operation zu reguliren. Da nämlich alles Eisen in der von dem Antimonzinnober abgezogenen Flüssigkeit aufgelöst bleibt, so entsteht in dieser, wenn sie mit dem Schwefelkalcium in Berührung kommt, ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen. So lange dieser Niederschlag in der Flüssigkeit des Reservoirs bleibt und sich nicht wieder auflöst, ist die die schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit nicht im Ueberschuß hinzugekommen; sobald dagegen ein Ueberschuß dieser Flüssigkeit vorhanden ist, verschwindet der Niederschlag von Schwefeleisen, indem unterschwefligsaures Eisenoxydul entsteht. Man rührt dann den Inhalt des Reservoirs um und fügt nach Bedarf noch Schwefelkalcium hinzu, bis der schwarze Niederschlag von Schwefeleisen wieder bleibend zum Vorschein kommt. Man muß es so abzupassen suchen, daß eine gewisse Menge unterschwefligsaures Eisenoxydul in Lösung bleibt, andererseits aber auch Schwefeleisen in der Flüssigkeit suspendirt ist, was beim Operiren im Großen leicht erreicht werden kann. Man läßt den Niederschlag von Schwefeleisen zuletzt sich zu Boden setzen und zieht die klare Flüssigkeit von demselben ab. Diese Flüssigkeit ist eine ganz neutrale Lösung von unterschweflig-

saurem Kalk, welche außerdem eine gewisse Menge Chlorkalcium und unterschwefligsaures Eisenoxydul enthält.

Man muß bei dieser Wiedererzeugung von unterschwefligsaurem Kalk sich hüten, einen Ueberschuß von Schwefelkalcium anzuwenden. Dieses würde nämlich, in der Lösung bleibend, durch Bildung von gewöhnlichem orangegelbem Schwefelantimon, welches seine Farbe nicht weiter ändert, also dem Antimonzinnober beigemischt bleiben würde, die Farbe desselben verschlechtern. Wenn also die Lösung von unterschwefligsaurem Kalk gelblich und alkalisch wäre, so müßte man ihr noch schweflige Säure zusetzen, so daß alles Schwefelkalcium zersetzt und die Flüssigkeit vollkommen neutral gemacht würde.

Diese Lösung von unterschwefligsaurem Kalk dient wie die erste zur Erzeugung einer ferneren Quantität von Antimonzinnober. Die von dieser zweiten Portion Antimonzinnober abgezogene, mit schwefliger Säure beladene Flüssigkeit wird wieder in dem Reservoir mit Kalciumsulfuret und Kalciumoxysulfuret neutralisirt und dadurch wieder in unterschwefligsauren Kalk verwandelt. In dieser Weise wird fortgefahren, bis die Flüssigkeit so viel Chlorkalcium enthält, daß sie weggegossen, oder zu einem andern Zwecke verwendet werden muß. Dieß ist aber erst nach 25 bis 30 Operationen der Fall. Man könnte aber auch die zuletzt in der Flüssigkeit enthaltene schweflige Säure noch gewinnen, indem man dieselbe mit Kalkmilch vermischte. Dabei würde schwefligsaurer Kalk nebst Eisenoxyd niedergeschlagen. Den Niederschlag würde man mit Schwefelkalcium und schwefliger Säure behandeln, wodurch wieder unterschwefligsaurer Kalk und unterschwefligsaures Eisenoxydul entstände. Sollte die Quantität des aufgelösten Eisens zu groß werden, so würde man dasselbe durch Zusatz von Kalkmilch niederschlagen.

Nachdem das Nöthige über die Wiederbenutzung der schwefligen Säure gesagt worden ist, muß zuletzt noch die weitere Behandlung des Antimonzinnobers, welcher sich auf dem Boden der ersten Kufe abgesetzt

hat, angegeben werden. Man läßt ihn durch eine an dem niedrigsten Punkte des schrägen Bodens seitlich in der Kufe befindliche Oeffnung ausfließen und in ein konisches Filter von Leinwand, oder starkem Kattun gelangen, wo die Flüssigkeit davon abtropft. Diese Flüssigkeit läßt man zur Benutzung der darin enthaltenen schwefligen Säure in das vorerwähnte Reservoir fließen. Die Kufe wird dann mit lauwarmem Wasser ausgespült, welches Wasser man ebenfalls in das Filter gießt. Zuletzt wird der Niederschlag von Antimonzinnober weiter ausgewaschen. Dieses Auswaschen muß mit großer Sorgfalt geschehen, und es ist fast unerläßlich, den auf dem Filter gesammelten Niederschlag wieder in einer großen Menge Wasser zu zertheilen, ihn sich absetzen zu lassen, das Wasser abzuzapfen und dieses Auswaschen durch Dekantiren mehrere Male zu wiederholen, worauf der Niederschlag wieder auf dem Filter gesammelt wird. Man trocknet ihn zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur, oder in einem nicht über 50—60° C. erwärmten Raume.

Während der in der ersten Kufe gebildete Niederschlag von Antimonzinnober sich absetzt, führt man eine gleiche Operation in der zweiten und dann in der dritten Kufe aus. Während dieser Zeit ist die erste Kufe geleert und die aus derselben abgelassene Flüssigkeit in dem Reservoir wieder in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk verwandelt worden. Man bringt dann diese Flüssigkeit wieder in die erste Kufe und führt hier mit derselben eine neue Operation aus u. s. w.

4. Eigenschaften des Antimonzinnobers. Der Antimonzinnober bildet ein sehr feines, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Weingeist und Oelen unlösliches Pulver, welches von schwachen Säuren und selbst von starken Säuren, wenn dieselben mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischt sind, wenig angegriffen wird. Der Antimonzinnober widersteht den starken Säuren besser, als das gewöhnliche Schwefelantimon. Durch koncentrirte Salzsäure wird er unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Antimonchlorid verwandelt. Sal-

petersäure oxydirt ihn zu Schwefelsäure und Antimonsäure. Ammoniak und kohlensaure Alkalien üben auf den Antimonzinnober nur geringe Wirkung aus. Kaustische Alkalien, Aetzbaryt, oder Aetzkalk wirken dagegen sehr energisch auf ihn und zerstören die Farbe. Man kann daher den Antimonzinnober zu Farben, die eine alkalische Beschaffenheit haben, nicht anwenden. Er verträgt andererseits auch nicht den Einfluß einer höheren Temperatur, indem er sich dabei schwärzen würde. Wenn man ihn sehr stark erhitzt, so schmilzt er und geht in gewöhnliches Schwefelantimon über.

Der Antimonzinnober ist ein undurchsichtiger Farbestoff, welcher, wenn man ihn mit Wasser, oder mit gummigen, oder schleimigen Stoffen vermischt, wenig Glanz und Lebhaftigkeit zeigt. Wenn man ihn dagegen mit Oelen, oder Firnissen zusammenreibt, so giebt er eine Farbe von vieler Lebhaftigkeit, die sich leicht ausbreiten läßt und sehr gut trocknet. In dieser Beziehung übertrifft der Antimonzinnober die Mennige, das Chromroth und den gewöhnlichen Zinnober. Wenn er gut bereitet ist, liefert er als Oelfarbe vielleicht das reinste Roth, d. h. ein Roth, welches weder in Orange, noch in Rosa, noch in Karmoisin nüancirt; dieses Roth hat aber fast immer einen schwachen Schein ins Bräunliche. Die Farbe wird durch die Luft und das Licht nicht verändert und kann sehr wohl mit Bleiweiß zusammen verwendet werden, da dieses durch den Antimonzinnober nicht geschwärzt wird. Der Antimonzinnober befördert das Trocknen der trocknenden Oele nicht, verzögert es aber auch nicht merklich. Er kann hiernach als Oelfarbe die nützlichste Verwendung finden. (Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse Nr. 148. p. 379.)

Der Chromzinnober, vorzüglich in der Porcellanmalerei anwendbar, nach Prf. Dr. Schwarz in Breslau.

Wenn man den sogenannten Chromzinnober, d. i. basisch-chromsaures Bleioxyd, durch Schmelzen von

Chromgelb mit Salpeter erhalten, mit einem stark bleioxydhaltigen basischen Flusse mischt, fein reibt und auf Porcellan aufträgt, so erhält man ein prächtiges Scharlach, wenn man die Vorsicht beobachtet, diese Farbe als die letzte aufzutragen und in der Muffel nur so lange zu erhitzen, bis sie eben Glanz bekommt. In der Hitze sieht die Farbe dann fast schwarz aus, nimmt aber beim Erkalten eine prächtig rothe Zinnoberfarbe an. Steigert man die Temperatur indessen irgendwie höher, so daß der Fluß auf das basisch chromsaure Blei reagirt, so geht die Farbe in Gelb über und krystallisirt, d. h. zieht sich an einzelnen Stellen zusammen.

Sehr schön und interessant sind die Farben, die man durch Mischen dieses Zinnobers mit Kobaltoxyd erhält. Die Chromsäure scheint dabei zu Chromsuperoxyd ($Cr\,O_2$) und Chromoxyd ($Cr_2\,O_3$) reducirt zu werden, und es entstehen daher durch den Zutritt des Kobaltblaues alle die braunen und grünlichen Halbtöne, die man in den Porträts und Figuren der alten Maler so sehr bewundert. Dr. Schwarz erklärt sich bereit, Denen, die sich dafür interessiren, nähere Mittheilung zu machen. (Breslauer Gewerbeblatt 1862. Nr. 17.)

Viertes Kapitel.

Rothe Farben.

Die Eisenmennige.

Ueber die Eisenmennige (minium de fer), die seit einiger Zeit als Ersatzmittel der gewöhnlichen Mennige auftaucht, macht Bleekrode folgende Mittheilung. Die Eisenmennige von de Cartiet in Belgien ist ein Gemenge von Eisenoxyd mit Thon und erscheint als ein feines Pulver von dunkelrothbrauner Farbe. Sie hat folgende Zusammensetzung:

Hygroskopisches Wasser	2,75
Eisenoxyd	68,27
Thon	27,60
Thonerde	0,27
Kalk	0,40.

Eine holländische Eisenmennige bestand aus:

Wasser	6,00
Eisenoxyd	85,57
Thon	8,43.

Der Unterschied zwischen Eisenmennige und rothem Ocker besteht in dem Gehalt an Eisenoxyd; in dem Ocker

kommt dasselbe nie in größerer Menge, als 39 Proc., meist aber in weit geringerer Quantität vor. Der Kolkothar, oder das englische Roth besteht aus höchstens 40 Proc. Eisenoxyd und dann aus Gyps. Das Berliner Braunroth wird aus dem Vitriolschmand der Alaunfabriken dargestellt und enthält stets freie Schwefelsäure. Die Eisenmennige ist zum Anstreichen weit vortheilhafter, als die Bleimennige. Die Kosten des Anstrichs eines Quadratmeters betragen 20 (Eisenmennige) und 39 (Bleimennige). (Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie für 1860. S. 257.)

Kobaltrosa und Kobaltviolett. Wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natron niederschlägt, so erhält man eine Verbindung von sehr schöner Farbe, welche, nachdem man den Niederschlag einfach an der Luft getrocknet hat, dem Rothviolett, oder dem ersten Rothviolett fünfter Ton des ersten chromatischen Kreises von Chevreul entspricht. Bekanntlich nimmt das Eisenoxyd unter dem Einflusse verschiedener Temperaturen verschiedene von Orange bis zum Violettblau gehende Farben an. Das phosphorsaure Kobaltoxydul zeigt eine ähnliche Eigenschaft, so daß es, je nach der Temperatur, bis zu welcher es erhitzt wird, Farben annehmen kann, die vom Rothviolett bis zum zweiten Violettblau variiren. Man kann auf diese Art die Zwischenstufen 3., 4., 5., Violettblau, Violett 1., 2., 3., 4., 5., Violett und Rothviolett erhalten. Das Violett 11. Ton entspricht dem geschmolzenen phosphorsauren Kobaltoxydul; das 4. Violettblau 10. Ton entspricht dem Chromkobaltaluminat. Diese Nüancen sind um so reiner, je gleichmäßiger die verschiedenen Theile der Masse erhitzt worden sind. Da das Kobaltoxydul nicht zu hoch im Preise steht, so ist anzunehmen, daß von diesen neuen mineralischen Farbestoffen in der Kattundruckerei, beim Tapetendruck und namentlich bei der Fabrikation feiner Farben Anwendung gemacht werden kann. (Compt. rend. T. 48. p. 295.)

Fünftes Kapitel.

Von den blauen Farben.

Künstliches Ultramarin.

Wir verdanken Hrn. C. Stölzel in Kaiserslautern über diesen Gegenstand eine interessante Arbeit. Durch mehrfache Untersuchungen, welche der Verf. sowohl mit den für die Ultramarinfabrikation nöthigen Rohmaterialien, als auch mit aus dem Rauh- und Feinbrande hervorgegangenen Farben auszuführen hatte, wurde er wiederholt auf die Frage von dem Grunde der blauen Färbung des Ultramarins geführt, und da er durch die Gefälligkeit der Fabrik zu Kaiserslautern nicht blos fertige blaue Farbe, sondern auch die bei Bereitung der letzteren auftretenden Zwischenprodukte von rothem und grünem Ultramarin erhielt, so veranlaßte ihn dieß, einestheils genaue Analysen zunächst von grünem und blauem Ultramarin auszuführen, anderntheils das Verhalten der letztern gegen verschiedene chemische Agentien kennen zu lernen.

I. Analyse von blauem und grünem Ultramarin. Bei der qualitativen Prüfung des grü-

nen und blauen Ultramarins, welche aus Sulfat (schwefelsaurem Natron) bereitet waren, fand der Verf. in beiden, außer Kieselsäure, Thonerde, Natron und Schwefel, welche die Hauptbestandtheile bilden, nicht unbedeutende Mengen von Eisen, Kalk und Chlor, sodann Spuren von Magnesia, Kali und Phosphorsäure, letztere durch molybdänsaures Ammoniak nachweisbar. Es ist bekanntlich immer noch eine Streitfrage, ob, außer den zuerst genannten vier Körpern, auch das Eisen wesentlich ist, oder nicht. Durch die bei der Fabrikation angewandten Materialien, namentlich den Thon und die Kohle (häufig Steinkohle), erklärt es sich, daß auch Eisen als ein nie fehlender Bestandtheil in die Farbe mit übergeht; mit Ausnahme der von Clement und Desormes, dann von Gmelin veröffentlichten Analysen des natürlichen Ultramarins weisen alle anderen des Lasursteins, künstlichen, oder natürlichen Ultramarins, diesen Bestandtheil nach. Auch von dem Verf. geprüfte verschiedene Sorten zeigten alle Eisengehalt, wenn auch häufig in äußerst geringen, nur durch Blutlaugensalz durch eine schwache blaue Färbung nachweisbaren Mengen. Einige Vorschriften für Ultramarinbereitung verlangen besondern Zusatz von Eisenvitriol (Winterfeld und Prückner); Elsner stellte ausführliche Versuche darüber an und zeigte, wie bei Zusammenmischung der verschiedenen Materialien nach der Gmelin'schen Vorschrift nur mit eisenhaltigen Materialien die gewünschte Farbe zu erhalten war. Brunner legt im Gegentheil auf den Eisengehalt kein Gewicht; außer Holzkohlen wandte er nur besonders dazu bereitete eisenfreie Materialien an und erhielt daraus ein aus gewöhnlichen eisenhaltigen Materialien bereitetem gleiches Präparat. Gewiß ist es, daß viele Fabrikanten bei Mengung der Materialien nur in sofern auf den Eisengehalt Rücksicht nehmen, als sie im Gegentheil möglichst eisenfreien Thon anwenden, und es hat etwas Gezwungenes, anzunehmen, daß der in ihren Materialien zufällig vorhandene geringe Eisengehalt ihnen gerade immer zu einer guten

Farbe verhelfen soll. Bei den widersprechenden Ansichten ist dieß ein Punkt, der wiederholte Prüfung verdient und mit dem der Verf. sich noch beschäftigt.

Manche Fabriken geben, außer den oben angedeuten Bestandtheilen von Thon, Soda und Schwefel, oder Glaubersalz und Kohle, sei es, um ein Produkt von schöneren Nüancen, oder von mehr Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, oder von größerer Feinheit für Druck und Anstrich zu erzielen, besondere Zusätze vor, oder nach dem Brennen, abgesehen von solchen, die als Fälschungen zu bezeichnen wären, und man hat diesen Umstand sorgfältig bei der Analyse zu berücksichtigen. Anstatt Stein- oder Holzkohlen wird der Mischung zuweilen Harz beigefügt, wovon noch einzelne, wenn auch durch die Hitze veränderte, Theile in der fertigen Farbe sich vorfinden können. Aus einer dem Verf. vorliegenden kleinen Probe eines Ultramarins ließ sich, nach Ausziehen mit Wasser, durch Aether Fett abscheiden. Es hinterließ dasselbe ölige Tropfen, welche auf Papier Fettflecken zeigten und auf Platinblech, wie eine Nitroverbindung, oder als ob der organischen Substanz Salpeter beigemischt sei, verpufften. Die aus der Fabrik zu Kaiserslautern stammenden grünen und blauen Farben zeigten sich bei genauerer Prüfung frei von derartigen außergewöhnlichen Bestandtheilen.

Die quantitative Untersuchung des blauen Ultramarins aus der Fabrik zu Kaiserslautern (bei welcher der nicht als Schwefelsäure vorhandene Schwefel durch Behandlung des Ultramarins mit heißem Königswasser, Fällung in Form von Schwefelsäure mittels Barytsalz und Abrechnen der durch eine andere Analyse, bei welcher man das Ultramarin mit Salzsäure zersetzte, gefundene Schwefelsäure bestimmt wurde) ergab für dasselbe folgende Zusammensetzung:

Al_2O_3	31,18 Proc.		
Fe	0,50 „	(Fe_2O_3	0,71)
Ca O	0,44 „		
Na	11,10 „	(Na O .	14,96)
SiO_3	38,11 „		
SO_3	3,54 „		
S	4,52 „		
Cl	0,91 „		
Mg O, Ka O, PO_5	Spuren		
	90,30		97,08
O	9,70		2,92
	100,00		100,00.

Da von dem Verf. sorgfältig angestellte Analysen des blauen Ultramarins bei Berechnung von Eisen und Natrium als solche ein Deficit von nahe 10 Proc., bei Berechnung dieser Körper als Oxyde immerhin noch ein Deficit von 3 Proc. ergaben, so veranlaßte ihn dieß vor Allem, etwaigen sonstigen Beimengungen nachzuspüren, die ihm, sowie anderen Analytikern, früher entgangen sein konnten. Er untersuchte z. B. wiederholt auf Beimengungen von organischen Materien, wie Harz, Fett u. dergl., er fand aber nichts daran; eben so wenig enthielt die Farbe Kohlensäure. Die Bestimmung des Schwefels ergab bei Wiederholung der Analyse ein so konstantes Resultat, daß ein merklicher Verlust an diesem Element durch Entweichen als Schwefelwasserstoff auch nicht anzunehmen ist. Es unterliegt hiernach wohl keinem Zweifel, daß das bei der Analyse an 100 Fehlende Sauerstoff ist, den man sich freilich in gar mannichfacher Weise mit Natrium, Eisen, oder Schwefel verbunden denken kann, während die Analyse unmittelbar gar keine Anhaltspunkte über die Verbindungsweise giebt.

Der Verf. analysirte auch ein schönes grünes Ultramarin aus der Fabrik zu Kaiserslautern, welcher wegen dieses Produkts auf der Münchener Industrieausstellung der Preis zuerkannt wurde. Bei der Fabrika-

tion des blauen Ultramarins entsteht bekanntlich durch das erste Brennen ein Produkt, welches mehr oder weniger einen Stich in das Grüne zeigt und erst durch weiteres Brennen mit Schwefel die reine blaue Farbe annimmt. Geschieht das Brennen der Masse nicht auf Herden, sondern in Töpfen, so nimmt der Kern derselben mitunter eine besonders schöne grüne (ausnahmsweise auch eine rothe) Farbe an, und es können die so gefärbten Stücke sortirt und besonders auf Grün verarbeitet werden, welches, wenn auch nicht so glänzend, wie die grünen Kupferfarben, doch immerhin als ein nicht giftiger Körper in vielen Ländern zu Tapetendruck u. s. w. ausgedehnte Anwendung finden könnte, sofern es den Ultramarinfabrikanten gelänge, in sicherer Weise und nicht etwa mehr durch einen günstigen Zufall bestimmte schöne Nüancen herzustellen.

Während die über blaues Ultramarin veröffentlichten Analysen wesentlich von einander abweichen, zeigt die vom Verf. angestellte Analyse des grünen Ultramarins in den Hauptbestandtheilen eine ziemlich nahe Uebereinstimmung mit einer früher von Elsner veröffentlichten, obgleich beiden Untersuchungen Farben aus ganz verschiedenen Fabriken zu Grunde liegen; auch ergiebt sich bei beiden, sofern in des Verfassers Analyse, wie bei Elsner, Eisen und Natrium als Oxyde berechnet werden, ein nahezu gleicher Ueberschuß der Summe der Bestandtheile über 100, nämlich 1,3 und 1,7 Procent.

Als Zusammensetzung des grünen Ultramarins wurde gefunden:

	Stölzel.		Elsner.
Al_2O_3 . . .	30,11 Proc.		30,00
Fe	0,49 „	(Fe_2O_3 0,7)	0,90 Fe_2O_3
Ca	0,45 „		—
Na	19,09 „	(NaO 25,73)	25,50 NaO
SiO_3 . . .	37,46 „		39,90
SO_3 . . .	0,76 „		0,40
S	6,08 „		4,60
Cl	0,37 „		—
MgO, KaO, PO_5	Spuren		—
	94,81	101,66	101,30
O	5,19		
	100,00.		

Daraus scheint hervorzugehen, daß das grüne Ultramarin einer bestimmten chemischen Verbindung entspricht, während im blauen manche Bestandtheile, besonders Kieselsäure und Thonerde, in wechselnden Verhältnissen sich vorfinden, so daß der eigentlichen chemischen Verbindung, welche dieser Farbe zu Grunde liegt, häufig ein Ueberschuß des einen, oder andern Bestandtheiles beigemengt ist.

Vergleicht man die oben angegebene Zusammensetzung des grünen und blauen Ultramarins mit einander, was um so zulässiger erscheint, als beide Farben, aus gleicher Fabrik stammend, durch dasselbe Verfahren, aus denselben Rohmaterialien gewonnen wurden, so findet sich hier, wie bei Vergleichung der Elsner'schen Analysen, von grünem und blauem Ultramarin *); während die übrigen wesentlichen Bestandtheile in beiden Ultramarinfarben gleich bleiben, nimmt bei Verwandlung des grünen Ultramarins in blaues die absolute Menge des Schwefels und Natriums ab, es vermehrt sich aber die relative Menge des Schwefels gegen

*) Elsner fand den blauen Ultramarin zusammengesetzt aus: 29,5 Proc. Al_2O_3, 1,0 Fe_2O_3, 23,0 Na O, 40,0 SiO_3, 3,4 SO_3, 4,0 S.

das Natrium, die Menge der Schwefelsäure und zugleich findet Sauerstoffaufnahme statt. Letztere ist als wesentlich für Bildung des blauen Ultramarins zu betonen. Bereits die von Prückner und Brunner angestellten Untersuchungen *) deuten mit Bestimmtheit darauf hin, daß ein gewisser Luftzutritt zur Bildung der blauen Farbe nöthig ist. Prückner schreibt vor, das Glühen der Ultramarinmasse in einer Muffel unter Umrühren vorzunehmen und den Zutritt der Luft nicht zu hindern; Brunner fand weder wiederholtes Zufügen von Schwefel, noch auch von Schwefelleber und Erhitzen allein geeignet, einem blassen, nach Gmelin's Vorschrift gefertigten Ultramarin eine lebhafte Farbe zu ertheilen, sondern erst ein langsames Abbrennen des Schwefels auf demselben. Dasselbe bestätigen die in der Technik vorkommenden Erscheinungen und Verfahrungsarten. Wird das Brennen des Ultramarins in Töpfen von porösem Thon vorgenommen, so ist niemals der ganze Inhalt gleichmäßig blau gefärbt, sondern es lassen sich immer zwei Farben, mitunter sogar drei und vier unterscheiden, in welchen die Uebergangsstufen, welche die Masse bis zum Blau durchlaufen hat, gleichsam fixirt sind, deren Entstehen in der Praxis als ein Fehler bezeichnet werden muß, die aber für die Theorie der Ultramarinbildung vorzugsweise interessant sind. Man bemerkt zuweilen im Innern des Topfes einen rothen, durch Luft und Wasser sehr veränderlichen Kern; an diesen lagert sich eine grüne Masse, welche weiter nach der Außenwand und der Oberfläche des Tiegels durch Blaugrün zu schönem Blau übergeht, bei zu starker Feuerung und zu starkem Luftzutritte, überzogen mit einer weißen Schicht. Also gerade da, wo die poröse Tiegelmasse und die lose Bedeckung des Tiegels, sowie der Zwischenraum, welcher durch Zusammensintern der Ultramarinmasse zwischen dieser und den Tiegelwänden entsteht, einen

*) Dingler's polyt. Journal, Bd. 94, S. 400.

Zutritt der Luft ermöglicht, welche immer in beschränkter Menge in das Innere des Ofens gelangen kann, zeigt sich am entschiedensten die blaue Färbung.

Eine weitere Erscheinung, die darauf hindeutet, daß Aufnahme von Sauerstoff eine wesentliche Rolle bei Bildung des blauen Ultramarins spielt, ist die, daß beim Entleeren der Töpfe, sobald die grüne Masse derselben an die Luft kommt, häufig ein plötzlicher Uebergang des Grün in Blau stattfindet. Die Ultramarinmasse ist durch das in derselben enthaltene Schwefelnatrium oft ein vollständiger Pyrophor geworden, der, an die Luft gebracht, unter Entwickelung von schwefliger Säure verglimmt, wobei, ohne sonstiges Zuthun, die grüne Farbe rasch sich in schönes Blau umwandelt.

Auch bei dem sogenannten Feinbrennen, welches vorgenommen wird, um die Farbe aus einem Rohprodukte in die eigentliche verkäufliche Masse von schönster Nüance überzuführen, läßt man den Sauerstoff der Luft mitwirken, indem man das Rohultramarin mit Schwefelblumen vermengt erhitzt und letztere bei langsamem Zutritt von Luft und bei möglichst niedriger Temperatur abbrennt.

Werfen wir einen genaueren Blick auf die oben angeführte Analyse von blauem Ultramarin, so ergiebt sich, außer daß Sauerstoff überhaupt in die Verbindung eintritt, als weitere wichtige Folge, daß die Sauerstoffaufnahme, wenn nicht ganz, doch gewiß theilweise, unter den Bestandtheilen den Schwefel treffen muß, und daß nicht aller Schwefel, den die procentische Zusammensezzung nachweist, in Form von Schwefelsäure, oder in Verbindung mit einem Metalle vorhanden sein kann. Angenommen, sämmtliches Natrium sei als Natron vorhanden, was in der Wirklichkeit keinenfalls statt hat, so würden immerhin mit Schwefel noch 3 Proc. Sauerstoff in anderer Weise, denn als Schwefelsäure, in Verbindung gedacht werden müssen, da kein sonstiger Bestandtheil denselben beanspruchen konnte. Die früher angestellten Analysen des Lasursteins, daraus gefertigten Ul-

tramarins, oder künstlichen Ultramarins von Klaproth, Gmelin, Varrentrapp, Clement und Desormes, Brunner, zeigen alle gleichmäßig einen Verlust von mehreren Procenten, selbst wenn alle Bestandtheile außer dem nicht als Schwefelsäure sich vorfindenden Schwefel als mit Sauerstoff verbunden gerechnet werden. Man hat seither fast allgemein angenommen, daß Einfach-, oder Mehrfach-Schwefelnatrium die alleinige, oder wenigstens besonders mitwirkende Ursache der blauen Färbung des Ultramarins sei, indem man vorzugsweise die Erscheinung in das Auge faßte, daß das Ultramarin mit starken Säuren übergossen, unter Ausscheidung von Schwefel und reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff seine Farbe verliert, man hat den Unterschied von grünem und blauem Ultramarin nur im größern Schwefelgehalte des letzteren finden wollen, und die Erscheinung, daß grünes Ultramarin schon durch Erhitzen bei Luftzutritt in blaues übergeht, dadurch zu erklären gesucht, daß Schwefelnatrium mit Kieselsäure kieselsaures Natron und eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums bilde; indessen geht aus dem oben Erwähnten mit Bestimmtheit hervor, daß eine schwefligsaure, oder polythionsaure Verbindung des Natrons, sei es mit, oder ohne Zuthun des Eisens, die Färbung bedingen kann und wahrscheinlich bedingt.

Wenn zu Schwefelnatrium Luft hinzutritt, oder schwefelsaure Salze zugleich mit Schwefel erhitzt werden, wie es bei der Fabrikation des Ultramarin stattfindet, so müssen nothwendigerweise schwefligsaure und polythionsaure, namentlich unterschwefligsaure Verbindungen entstehen; trotz dem hat man deren Gegenwart seither bei den Untersuchungen ganz ignorirt und immer nur auf das Schwefelnatrium Gewicht gelegt, ohne weiter nachzuweisen, in welcher in Wasser unlöslichen Verbindung dasselbe vorhanden sein soll.

II. Verhalten des Ultramarins bei verschiedenen chemischen Einwirkungen. Um weitere Aufschlüsse über die Art und Weise der Zusammen-

setzung des Ultramarins zu erhalten, untersuchte der Verf. sodann das Verhalten des grünen und blauen Ultramarins bei verschiedenen chemischen Einwirkungen, indem er sich namentlich davon Kenntniß verschaffen wollte, durch welche Einflüsse beide Farben in einander übergeführt werden können. Seine Beobachtungen beziehen sich zunächst nur auf ein bestimmtes Fabrikat und können um deswillen nur im Ganzen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit haben, während mit andern Rohmaterialien, oder nach anderer Fabrikationsmethode hergestellte Farben im Einzelnen kleine Abweichungen zeigen werden. Es ist beispielsweise die Widerstandsfähigkeit der Ultramarine gegen Säuren, je nach ihrer Güte, sehr verschieden, und so wie hier müssen sich auch bei anderen Einwirkungen Verschiedenheiten kund geben.

1) Was das Verhalten des blauen Ultramarins in der Hitze bei Abschluß von Luft anlangt, so ist zunächst schon aus der Fabrikationsweise desselben, bei welcher die Rohmasse der Rothgluth ausgesetzt wird, ersichtlich, daß wir es mit einer Farbe von einer gewissen Feuerbeständigkeit zu thun haben; man würde indessen irren, wenn man dieselbe als immer jeden Hitzgrad aushaltend ansehen wollte. Blaues Ultramarin, in einem gut bedeckten Platintiegel über der Berzelius'schen Lampe zwei Stunden lang in starker Rothgluth erhalten, wurde blässer und schließlich fast ganz weiß, nachdem der bedeckte Tiegel, in einem Thontiegel eingeschlossen, weitere zwei Stunden einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt war. Die so erhaltene Masse entwickelt mit Salzsäure keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr, dagegen in reichlicher Menge schweflige Säure.

Als der Verf. eine kleine Probe blauen Ultramarins in einem Platinschiffchen in einer an einem Ende geschlossenen Verbrennungsröhre stark erhitzte, zeigte sich an den kälteren Theilen der letzteren im Anfange ein Anflug von Schwefel und später einige Tropfen, die sich als Schwefelsäure zu erkennen gaben. Es kann hier offenbar die feuerbeständige Kieselsäure bei verstärkter

Hitze zersetzend wirken und zwar um so energischer, wenn die Farbe einen Ueberschuß derselben in ungebundenem Zustande enthalten sollte, daher denn auch das Ultramarin in der Porcellanmalerei nicht leicht jemals Anwendung finden dürfte, noch weniger als Muffelfarbe, wobei viele als Flußmittel angewandte Materialien es stark verändern würden.

Wurde grünes Ultramarin bei bedecktem Tiegel in gleicher Weise einer starken Rothgluth ausgesetzt, so ging es schließlich in eine dunkelblaue Farbe mit einem schwachen Stich in Grün über; diese zeigte aber eine solche Beständigkeit, daß selbst durch mehrstündiges heftiges Feuer keine Veränderung wahrnehmbar war. Salzsäure entwickelte daraus Schwefelwasserstoff.

2) Eine raschere Umwandlung erleiden blaues und grünes Ultramarin bei höheren Hitzgraden unter Mitwirkung von Luft, oder Oxydationsmitteln überhaupt. Schon bei der Fabrikation im Großen ist es eine bekannte Erfahrung, daß durch zu starkes Feuern ein Verbrennen der Farbe eintreten kann, welches sich zunächst immer an der Oberfläche derselben zeigt, also da, wo die Luft Zutritt hat.

Um das Verhalten des blauen Ultramarins in der Hitze gegen Sauerstoff kennen zu lernen, wurde eine kleine Menge davon in einem Platinschiffchen in eine Porcellanröhre gebracht, diese der starken Rothgluth ausgesetzt und ein langsamer Strom reinen, durch Chlorkalcium getrockneten Sauerstoffgases durchgeleitet. Die Masse, allmälig heller werdend, wurde schließlich nach zwei Stunden lang fortgesetzter Operation durchgängig weiß. Blaues Ultramarin, mit der Hälfte Salpeter versetzt und über der Berzelius'schen Lampe erhitzt, nahm eine lebhaftere Farbe von schönem Glanz an; bei vermehrtem Salpeterzusatze geschmolzen, trat vollständige Entfärbung ein. Die anfänglich erhaltene erhöhte Farbe war nicht mit einer Erhöhung des inneren Farbenwerthes, d. h. der Deckkraft verknüpft gewesen, denn nach

sorgfältigem Auswaschen und Trocknen der Probe blieb eine dem ursprünglich angewandten Materiale gleiche Farbe zurück. Es sei hier beiläufig erwähnt, daß wohl wenig Farben durch äußeres Ansehen so verführen können, wie gerade das Ultramarin; es steht das Deckvermögen desselben mit der äußern Nüance keineswegs in unmittelbarem Zusammenhange. Letztere wird wesentlich durch die mechanische Zertheilung der einzelnen Theilchen bestimmt, feines Mahlen allein kann die Nüance um mehrere Nummern herabbringen. Daher verschafft sich der Praktiker vor Allem dadurch ein Urtheil über Deckkraft von Ultramarin, daß er eine kleine Menge des letzteren mit etwa dem acht- bis zehnfachen Bleiweiß, oder Lenzin (feinem Thon) zusammenreibt und die Farbe betrachtet, welche das Ultramarin diesem Gemische zu ertheilen im Stande ist.

Unter gleichen Verhältnissen erwartete der Verf. durch chlorsaures Kali, welches so reichlich Sauerstoff entwickelt, eine noch raschere Entfärbung des blauen Ultramarins; indessen zeigte sich bei niederen Temperaturen, in denen das chlorsaure Kali theilweise in die überchlorsaure Verbindung übergeht, keine wesentliche Veränderung; erst als eine Probe bei gesteigerter Hitze in einem Tiegel eingeschlossen so weit erhitzt wurde, daß sie schließlich vollständig zusammengeschmolzen war, war dieselbe in eine Masse von hübscher hellrosenrother Farbe verwandelt.

Wurde grünes Ultramarin in der Weise, wie eben vom blauen angeführt, der Wirkung des Sauerstoffgases ausgesetzt, so ging dasselbe zunächst in einen blaugrünen, dann, indem die grüne Farbe mehr und mehr zurücktrat, nach 3 Stunden lang fortgesetzter Operation in einen schön dunkelblau gefärbten Körper über, der schließlich die oben vom blauen Ultramarin angegebene Veränderung erlitt, d. h. sich gänzlich entfärbte. Eben so führte chlorsaures Kali, welches bei niederen Hitzgraden das grüne Ultramarin unverändert ließ, dasselbe in höheren durch Blau in Weiß

über; mit Salpeter geschmolzen, zeigte sich eine rasche Verwandlung der Farbe durch Gelb in Weiß.

3) Sowie den Einfluß von Oxydationsmitteln einerseits, beobachtete der Verf. sodann den reducirender Gase, nämlich von schwefliger Säure und Wasserstoff, andererseits. Erstere, aus Kupfer und Schwefelsäure entwickelt, durch eine Waschflasche, dann durch eine Chlorkalciumröhre gehend und danach vollständig frei von Schwefelsäure befunden, leitete er über das blaue Ultramarin, welches in einem Platinschiffchen in eine Porcellanröhre eingeschlossen und darin in Rothgluth erhalten wurde. Die Farbe desselben nahm allmälig ab, verschwand aber erst nach mehrstündiger Operation gänzlich. Viel rascher und am stärksten unter den angewandten Gasen wirkte Wasserstoff. Leitet man dasselbe in getrocknetem Zustande über in einer Kugelröhre befindliches, schwach erhitztes blaues Ultramarin, so nimmt die Farbe des letztern rasch ab, es entweicht Schwefel und Schwefelwasserstoff in ansehnlicher Menge; bei stärkerer Erhitzung des Ultramarins in einer Porcellanröhre verwandelt sich dasselbe durch Wasserstoff mit Leichtigkeit in eine thongraue Masse, welche, mit Salzsäure übergossen, reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und vor dem Löthrohre in der Oxydationsflamme wieder sogleich eine schön grüne, dann blaue Farbe annimmt, während die reine Reduktionsflamme sie unverändert läßt.

Grünes Ultramarin lieferte, mit den beiden genannten Gasen in gleicher Weise behandelt, Endprodukte von demselben Ansehen, nur findet auch hier ein ähnlicher Farbenübergang statt, wie er sich bei Einwirkung von Hitze allein, oder unter Mithülfe von Sauerstoff bemerklich macht; durch schweflige Säure erscheint allmälig ein schönes Blau als Zwischenfarbe, durch Wasserstoff geht grünes Ultramarin ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff in eine blaßblaue, dann schön graue Masse über, welche gegen Salzsäure und vor dem Löthrohre dasselbe Verhalten zeigt, wie der aus blauem

Ultramarin unter gleichen Verhältnissen dargestellte Körper.

4) Am raschesten greifen starke Säuren in die Zusammensetzung der Ultramarine ein. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, selbst Essigsäure, dann Chlor zerstören schnell das beste Fabrikat, und es zieht gerade dieser Umstand der Anwendung desselben in der Technik enge Schranke. Aehnlich wirken auch starke Basen, z. B. festes Natron, oder Kali, wenn sie durch gelinde Wärme unterstützt werden. Blaues und grünes Ultramarin mit Kali-, Natronlauge, oder Ammoniakflüssigkeit versetzt, zeigen, Tage lang damit in Berührung, selbst damit gekocht, keine Farbenveränderung; bringt man dagegen dieselben in einen kleinen Tiegel, befeuchtet mit Kali- oder Natronlauge, und verdampft das Wasser bei schwacher Flamme, so findet ein interessanter Farbenwechsel statt. Blaues Ultramarin verwandelt sich am Rande des Tiegels in eine grüne, dann röthliche; grünes Ultramarin unmittelbar in eine röthliche Masse, welche Zwischenprodukte aber außerordentlich leicht veränderlich sind, und rasch weiß werden, so wie der ganze Tiegelinhalt überhaupt, wenn man stärker erhitzt. Einzelne kleine Mengen rothen Ultramarins von besonders schöner zinnober- und purpurrother Färbung darzustellen, gelang dem Verf. in einer andern Weise, indem er mit blauem, oder grünem Ultramarin in einem kleinen Tiegel Stückchen von Kalium, oder Natrium zusammenbrachte und schwach erwärmte. Es trat eine kleine Verpuffung ein. Da, wo die Farbe mit Kalium, oder Natrium unmittelbar in Berührung gewesen war, hatte sie sich in eine weiße Masse verwandelt, während die entfernter liegenden Theilchen eine lebhaft rothe, bei längerm Liegen an der Luft vergängliche Farbe zeigten. (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 97 S. 37.)

Dr. H. Wilkens in Kaiserslautern, selbst Fabrikant, bemerkt über diese Arbeit Stölzels, daß dieselbe eben so wenig eine Aufklärung über die Zusammensetzung dieser Farbe gebe, wie alle früheren Abhand-

lungen der verschiedenen, von ihm aufgeführten Chemiker, und begründet diese Aeußerung durch Nachstehendes:

Zu den bisherigen Analysen nahm man ein Muster Ultramarin, wie es die Fabrik lieferte, und bestimmte dessen Bestandtheile, gleichgültig, ob der Arbeiter dieser Fabrik mehr, oder weniger gut ausgewaschen, ob er besser, oder schlechter entschwefelt hatte. Aber auch selbst, wenn beide Fälle berücksichtigt waren, lag dem Analytiker noch immer kein reines Ultramarin vor. Thon- und Kieselerde und deren Verunreinigungen werden in gar verschiedenen Verhältnissen von dem reinen Ultramarin assimilirt, so daß das Produkt jeder Fabrik von dem der andern verschieden ist. Ja noch mehr, da selbst der Thon, nach seinen einzelnen Lagen, in seiner Zusammensetzung verschieden ist, so folgt schon hieraus, daß in derselben Fabrik kleine Abweichungen in den Bestandtheilen des Ultramarins statthaben. Aus diesem Grunde sind alle einzelnen Analysen. selbst wenn sie (zufälliger Weise) mit andern stimmen sollten, von keinem Werthe, so lange nicht der Weg befolgt wird, der zur Erkennung der bestimmten Verbindung des Ultramarins führt.

Betrachtet man die Veranlassung der verschiedenen Beimengungen, die nicht wesentlich zur Bildung des Ultramarins gehören, so rührt das Eisenoxyd von angewandtem Thon her und hat durchaus keinen Einfluß auf die Bildung der blauen Farbe. Ultramarin von eisenfreien Substanzen im Porcellantiegel dargestellt, verhält sich wie eisenhaltiges. Bis zu 5 Procent Eisenoxyd als lösliches Salz der Masse zugesetzt, hatte ebenfalls keinen Einfluß auf die Farbe. Die sehr veränderliche kleine Menge Schwefelsäure geht mit in die salzsaure Lösung über. Kalk, Kali, Magnesia sind Beimengungen des angewandten Thons, so wie Bestandtheile der Kohle, gleich wie die Spuren von Phosphorsäure, die nachgewiesen wurden. Chlor findet sich in dem mit Kochsalz mehr, oder weniger verunreinigten Sulphat. Fett, was auch darin gefunden

wurde, ist doch nur durch das Schmieren der Transmissionslager hineingekommen. **Kolophonium**, oder Harz verkohlt sich beim Glühen, es bleibt also nur Asche, die 1½ Procent des angewandten Harzes ausmacht. Von diesen Körpern kann man also bei der Aufsuchung der wirklichen Bestandtheile des Ultramarins abstrahiren. Man muß aber auch einen Theil Kieselsäure, so wie unzersetzten Thon abrechnen. Behandelt man nun Ultramarin mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich ein Theil auf, ein anderer bleibt ungelöst. In der Lösung der Ultramarine verschiedener Fabriken und verschiedener Darstellungsweisen findet sich aber immer eine konstante Zusammensetzung von Alaunerde und Natrium, während die Menge des Rückstandes bei jeder Sorte wechselt. Dieses Verhalten giebt uns nun ein Mittel, die relative Menge der in dem reinen Ultramarin enthaltenen Elemente kennen zu lernen. Der Verf. hat schon vor mehreren Jahren nach dieser Anschauungsweise Analysen über Ultramarine verschiedener Fabriken theils selbst ausgeführt, theils durch seinen damaligen Assistenten, Dr. **Otto Schlenning**, ausführen lassen, deren Resultate nachstehend mitgetheilt werden.

Das Ultramarin, auf's feinste gemahlen, wurde nochmals sorgfältig ausgewaschen, bis sich keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigte, getrocknet und zur Entfernung des überschüssigen Schwefels bei Luftabschluß erhitzt, und nach dem Erkalten über Schwefelsäure zur Analyse benutzt. Zur Bestimmung des ganzen Gehaltes an Kieselsäure und Schwefel, welche in dem Ultramarin enthalten sind, wurde dasselbe mit Salpeter und kohlensaurem Natron über der Lampe, unter den nöthigen Kautelen, geglüht und damit wie gewöhnlich verfahren. Der Schwefel, der als Schwefelsäure in der Farbe vorhanden ist, wurde aus einer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure bestimmt und das Resultat vom ganzen Schwefelgehalt in Abzug gebracht. Für die Ermittelung von Alaunerde, Eisen, Natrium, Kalcium,

Sand und Thon wurde das mit Wasser angerührte Ultramarin in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse behandelt. Der Rückstand wurde in einer Porcellanschale durch Erhitzen von Schwefel getrennt und in einer Platinschale mit kohlensaurem Natron, unter Erneuerung des verdampften Wassers, lange Zeit gekocht und heiß filtrirt. Der auf dem Filter bleibende ausgewaschene Rest bestand aus Sand und Thon, die nicht zur Verbindung gehören. In diesem Reste wurde die Kieselsäure und Alaunerde bestimmt und vom ganzen Gehalt im Ultramarin abgezogen. Diejenige Menge Schwefel, die als Schwefelwasserstoff entweicht, ermittelte man durch Jodlösung. Die verschiedenen Versuche ergaben, daß das Verhältniß des Schwefels im Ganzen (nach Abzug der Schwefelsäure) zu dem Schwefel im Schwefelwasserstoff sich wie 5 : 1 verhält.

In nachstehenden Analysen sind a, b, c, d, e mit Ultramarin aus der Fabrik des Verf. ausgeführt, was aus verschiedenen Thonsorten bereitet war. b bekam noch einen Zusatz von Kieselerde. f, g, h, i sind die Resultate von Analysen fremder Ultramarine.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
SiO	36,74	31,14	36,15	36,31	35,77	31,89	35,73	34,27	31,68
Al_2O_3	23,97	20,80	23,25	24,81	23,75	20,59	24,95	23,68	21,03
S	12,08	10,59	11,93	11,46	12,77	9,05	12,84	10,61	10,63
NaO	18,15	17,04	18,61	20,27	19,53	17,57	19,23	18,73	18,29
SO_3	1,49	1,32	1,50	1,03	2,28	1,80	2,52	3,00	1,62
Fe_2O_3	1,07	1,26	0,75	0,91	0,90	3,21	0,69	0,70	0,68
CaO	1,17	0,73	0,39	0,50	0,37	0,30	0,77	0,35	0,23
Rückstand . . .	4,73	17,57	6,13	3,82	2,84	15,23	3,83	8,91	14,56
	99,40	100,45	98,71	99,11	98,21	99,64	100,56	100,25	98,72

Berechnet man nun SiO_3 Al_2O_3, S und NaO auf 100, so ergiebt sich:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	berechnet
SiO . .	40,25	39,39	40,19	39,10	38,95	40,31	38,52	39,24	38,81	38,75
Al_2O_3 .	26,62	26,40	25,85	26,72	25,87	26,03	26,90	27,12	25,76	26,37
S . . .	13,42	12,69	13,27	12,35	13,91	11,45	13,85	12,15	13,02	13,68
NaO .	19,89	21,52	20,69	21,83	21,27	22,21	20,73	21,45	22,41	21,20

Die Zusammenstellung obiger Analysen ergiebt durchschnittlich einen kleinen Ueberschuß von Kieselsäure, der aber leicht erklärlich ist, wenn man annimmt, daß der Rückstand selbst einen geringen Theil löslicher Kieselsäure haben kann *).

Nach der procentischen Berechnung könnte das Ultamarin bestehen aus:

2 Atomen $Al_2\,O_3$, $Si\,O_3$ . . .	193,4	33,5
1 Atom $Al_2\,O_3$ $Si\,O_3$	187,3	32,5
1 Atom $Na\,O$, $S_2\,O_2$	79,0	13,7
3 Atomen $N\,S$	117,0	20,3
	576,7	100,0

Demnach wäre die Formel: $2\,(Al_2\,O_3,\ Si\,O_3) + Al_2\,O_3,\ 3\,Si\,O_3 + Na\,O,\ S_2\,O_2 + 3\,Na\,S$. Bei der Zersetzung mit Säure bildet sich, wie schon bemerkt, 1 Atom Schwefelwasserstoff, während sich 4 Atome Schwefel ausscheiden: $Na\,O,\ S_2\,O_2 + 3\,Na\,S + 4\,Cl\,H = 4\,Na\,Cl + S + S\,O_2 + 3\,H\,S + H\,O = 4\,Na\,Cl + 4\,S + H\,S + 3\,H\,O$.

Stellt man Ultramarin aus Thon, schwefelsaurem Natron und Kohle in verschlossenem Tiegel dar und bewahrt dasselbe bei langsamem Abkühlen vor Zutritt der Luft, so geht es nicht in Blau über. Ultramarin, auf

*) Das Verhältniß der Thonerde zur Kieselsäure ist in den Analysen des Verf. bedeutend kleiner, als das von Stölzel gefundene Stölzel analysirte aber nach dem Verf. ein „gemischtes“ Ultramarin, welches von dem frühern Leiter der Fabrik zu Kaiserslautern ganz empirisch bereitet und schon vor dem Brennen mit Thonerde vermischt war. Was Stölzel von besondern Zusätzen vor, oder nach dem Brennen anführt, widerlegt der Verf. dahin, daß kein ordentlicher Fabrikant nöthig habe, für die a. a. O. bezeichneten Zwecke besondere Zusätze zu machen, und er dadurch bei der Konkurrenz guter Fabriken bald in Mißkredit kommen würde. Der Zusatz von gemahlenem schwefelsauren Kalk (Lenzin, worunter man im Handel diesen und nicht Thon verstehe) sei keine Fälschung, sondern für ganz helle Waare nöthig und den Konsumenten wohl bekannt.

eben diese Weise bereitet, unter günstigen Verhältnissen geringem Luftzutritt ausgesetzt, giebt unter denselben Umständen dunkles Blau, indem ein Theil Schwefelnatrium in unterschwefligsaures Natron übergeht. Wird dem Ultramarin stärkerer Luftzutritt gestattet, so oxydirt sich das unterschwefligsaure Natron höher, ein anderer Theil des zur Verbindung gehörigen Schwefelnatriums geht in die erste Oxydationsstufe über und alterirt hierdurch die Zusammensetzung und somit die Farbe des Ultramarins.

Nach dem Erhitzen gut ausgewaschenes Ultramarin, zeigt nach wiederholtem Glühen abermals geringe Spuren Schwefelsäure. Setzt man aber beim Glühen des Ultramarins Schwefel zu, so gestattet dieser, beim vollen Luftzutritte zu erhitzen, indem theilweise der verbrennende Schwefel als schweflige Säure mit dem überschüssigen Schwefel unterschweflige Säure bildet und somit das Schwefelnatrium in der Ultramarinverbindung vor weiterer Zersetzung schützt.

Der Verf. hegt keinen Zweifel, daß unterschwefligsaures Natron mit Schwefelnatrium das blaufärbende Princip ist. Eben so wenig, wie sich aber der Schwefel durch einen andern Körper substituiren läßt, vermag es das Natrium. Versuche mit Kali, Kalk, Magnesia führten bei aller angewandten Vorsicht zu keinem Ultramarin. Grünes Ultramarin, was der Bildung des blauen immer vorhergeht, ist nach des Verf. Ansicht eine reine Schwefelnatrium-Verbindung; er ist jedoch noch zu keinem sichern Resultate gekommen, da dasselbe in so mannichfacher Gestalt und Zusammensetzung bei den verschiedenen Bereitungsarten und dadurch bedingter Veränderlichkeit auftritt. Wenn demnach zwei Analysen von grünem Ultramarin, von zwei verschiedenen Chemikern ausgeführt, stimmten, so ist dieß sicher eine reine Zufälligkeit, die hinlänglich durch das eben Erwähnte bewiesen wurde.

Rothes Ultramarin, als solches, hat der Verf. noch keines beobachtet. Bei Zutritt von viel Luft verbrennt

in der Hitze aller Schwefel des Ultramarins, es wird roth, oder weiß. Die rothe Farbe rührt aber von Eisenoxyd her. Zwischenprodukt kann es also nicht sein.

Der Verf. hatte seine Abhandlung schon geschrieben, als ihm die Arbeit Breunlin's zu Gesicht kam. Derselbe betrachtet das blaue Ultramarin als ein dem Nephelin gleiches Silikat mit Fünffachschwefelnatrium, was der Ansicht des Verf. widerstreitet. Durch nachstehende Bemerkung sucht letzterer zu zeigen, daß die von Breunlin für seine Ansicht angeführten Gründe der Theorie des Verf. nicht ungünstig sind:

1) Das grüne Ultramarin bedarf einer sehr geringen Hitze, die kaum den Kochpunkt des Wassers um einige Grade übersteigt, um mit Zusatz von Schwefel in blaues überzugehen. Bei dieser Temperatur wird aber die unterschweflige Säure nicht zerstört, vielmehr leicht gebildet. Bei hoher Temperatur wird man nie ein reines Blau erzielen.

2) In des Verf. Formel ist 1 Atom ($= 1\frac{1}{3}$ Procent) Sauerstoff mehr für Schwefel und Natrium berechnet, als in der Abhandlung Breunlins. Ein Blick auf die Resultate der beiderseitigen Analysen zeigt, daß durch diese die An-, oder Abwesenheit dieses einen Atoms nicht bewiesen wird.

3) Beim Glühen mit Salpeter und Soda wird das Blau des Ultramarins anfangs grün. Das unterschwefligsaure Natron wird dadurch früher höher oxydirt, als das Schwefelnatrium, wodurch zuerst wieder die grüne Farbe hervorgerufen wird. Kohle bewirkt aber auch die Ueberführung des blauen Ultramarins in grünes bei der Glühhitze, indem das unterschwefligsaure Natron zu Schwefelnatrium reducirt wird.

4) Beim gelinden Erhitzen des grünen Ultramarins an der Luft geht dasselbe auch ohne Schwefelzusatz in, wenn auch nicht lebhaftes, Blau über. Breunlin schreibt dieß der Einwirkung eines Theiles der Kieselsäure des Silikats auf das Zweifachschwefelnatrium zu. Die Veränderung geht aber schon bei so geringer Tem-

peratur vor sich, daß ein Freiwerden der Kieselsäure und somit eine Einwirkung auf das Schwefelnatrium kaum stattfinden möchte.

5) Wenn Fünffachschwefelnatrium die Bedingung zur Blaubildung wäre, so würde sich das grüne Ultramarin bei Luftabschluß durch Zusatz von Schwefel in das blaue überführen lassen. Dem ist aber nicht so. Grünes Ultramarin wird niemals bei Abschluß der Luft, resp. des Sauerstoffs, blau. Der Sauerstoff der Luft spielt also hier eine thätige und wichtige Rolle.

6) Breunlin hat ein Silikat, ähnlich der Zusammensetzung des Nephelins, mit Mehrfach-Schwefelnatrium geglüht und erhielt nur grünes Ultramarin. Des Verf. Theorie erklärt dieß leicht. Das Natronsilikat bedurfte einer hohen Temperatur, um soweit aufgeschlossen zu werden, daß alles Natron mit Schwefel in Schwefelnatrium überging. Bei dieser Hitze konnte aber keine Bildung von unterschwefliger Säure vor sich gehen, indem sich der Schwefel höher oxydirte. Erst bei gelinder Wärme ging der Schwefel, unter Luftzutritt, in unterschweflige Säure über. Der Versuch aber, 2 Aeq. des auf die beschriebene Art erhaltenen Körpers mit 2 Aeq. Schwefel an der Luft zu erhitzen, wodurch 1 Aeq. des blauen und 1 Aeq. schwefelsaures Natron erhalten worden sein soll, ist für den Praktiker illusorisch. Jedenfalls verflüchtigte sich bei diesem Versuche Schwefel in Form von schwefliger Säure, die doch mit in Rechnung gebracht werden müßte. |

7) Wenn nun Breunlin selbst zugesteht, daß bei dem Bläuen, „wie alle Versuche und die Theorie zeigen," Luft nöthig ist, warum will er denn dem Sauerstoffe derselben nicht eine Aktion zukommen lassen?

8) Was ferner die procentische Zusammenstellung betrifft, so glaubt der Verf. nach den verschiedenen Analysen, die von Breunlin und ihm gemacht wurden, daß die Alaunerde von jenem zu hoch angenommen wurde. Des Verf. größtentheils kontrolirte Analysen

gaben zwischen 25 — 27 Procent, und **Breunlin** hat unter 5 auch 2 von diesem Gehalt an Thonerde. Da aber eher zu viel, als zu wenig Thonerde durch die Salzsäure aufgelöst wird, so darf man sich nur an die niedrigsten Grenzen halten und muß somit 29 Procent Thonerde als zuviel ansehen. (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 99 S. 21 und folgende.)

Da in der Fabrikation des Ultramarins, wie aus obigem hervorgeht, noch manches aufzuklären und zu bestimmen bleibt, und wir in diesen Zeilen zur Erreichung dieses Zweckes nach Möglichkeit beitragen möchten, so erlauben wir uns, die Mittheilungen eines schwedischen Chemikers, des rühmlich bekannten **J. G. Gentele**, über die Fabrikation der Ultramarine, unsern Lesern vorzulegen. Diese Fabrikation zerfällt nach diesem Verf. in zwei Hauptarbeiten, in die **Darstellung des grünen Ultramarins** und in die **Ueberführung desselben in das blaue Ultramarin**. Die Schönheit des letztern Produktes hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit des **erstern** ab, dessen gelungene Darstellung folglich bei der Fabrikation die Hauptaufgabe ist.

I. Darstellung des grünen Ultramarins.

Gegenwärtig werden nur noch folgende Rohstoffe zur Darstellung des grünen Ultramarins angewendet:

1) **Ein Thonerdesilikat, am besten Kaolin**;
2) **Entwässertes schwefelsaures Natron**;
3) **Entwässertes kohlensaures Natron, doch werden zuweilen auch Lösungen dieser beiden Salze verwendet**;
4) **Schwefelnatrium als Nebenprodukt der Fabrikation**;
5) **Schwefel**;
6) **Holzkohle, oder Steinkohle**.

Alle diese Rohstoffe erfordern nicht nur eine gewisse Auswahl, sondern auch gewisse **Vorbereitungen**; um letztere, so wie die erforderlichen Mischungen und Ope-

rationen mit denselben vornehmen zu können, werden verschiedene, größtentheils mechanische Vorrichtungen angewendet, welche bei der Anlage einer derartigen Fabrik von großer Wichtigkeit sind und die Hauptausgabe veranlassen.

Als Thonerdesilikat ist es am vortheilhaftesten, wirklich Kaoline (Porcellanthon) zu wählen, oder doch weiße Thone, deren Zusammensetzung nicht viel von derjenigen der Kaoline abweicht. Ein geringer Gehalt an Bittererde und Kalk schadet nicht, aber ein Thon, welcher über 1 Proc. Eisenoxyd enthält, ist nur mit Vorsicht, nach vorausgegangener Prüfung, zu wählen. Glücklicherweise kommen Kaoline von geeigneter Beschaffenheit nicht selten vor, und keine Fabrik in Deutschland stößt hierin auf Schwierigkeiten. Es wurden zwar früher Thone verarbeitet, welchen man noch Alaunerde, die man künstlich darstellte, bei der Fabrikation zumischte; eben so wurden solche verarbeitet, welchen man noch Kieselerde zufügte, gegenwärtig aber vermeidet man diese theueren Zusätze durch eine gute Auswahl des Thones, welcher nach dem Glühen so zusammengesetzt sein muß, daß er ziemlich genau (ohne Rücksicht auf seine geringfügigen Verunreinigungen mit Kalk, Bittererde und Eisenoxyd) der Formel $Al^2 O_3$, $2 Si O_2$ (oder $3 Al_2 O_3$, $4 Si O_3$ nach der andern Schreibart) entspricht; ob alle Kieselerde chemisch gebunden ist, oder nicht, scheint keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Oft haben die Thone eine solche Zusammensetzung nicht, indem sie viel Sand, oder auch andere Mineralien mechanisch eingemengt enthalten; aber durch die Vorbereitung, welche jedenfalls mit ihnen vorgenommen werden muß, erhalten sie dieselbe, und es kommt auch nur darauf an, daß ihre Bestandtheile nach der mechanischen Vorbereitung die angeführten sind. Die Vorbereitung des Thones, um seine mechanischen Unreinigkeiten soviel als möglich zu entfernen, besteht im Schlämmen desselben, welches gerade so, wie in den Porcellanfabriken vorgenommen wird. Nach dem Schlämmen werden

die Thone wieder scharf getrocknet und gelinde geglüht, wodurch es dann leichter wird, sie in ein feines Pulver zu verwandeln, welches ebenfalls geschehen muß. Es giebt jedoch Fabriken, in denen letztere Operation und das Glühen unterlassen wird, indem es nachträglich bei einer andern Arbeit nebenbei geschieht.

Das Schlämmen des Thones geschieht in den verschiedenen Fabriken, wo es erforderlich ist, entweder durch Handarbeit, oder mit Hülfe mechanischer Vorrichtungen. Wenn der Thon sich schwer erweicht, mahlt man ihn zwischen zwei weit gestellten Sandsteinen durch, oder man weicht ihn, wenn er leicht zu erweichen ist, in Wasser zu einer dünnen Milch auf, in welchem Zustande sich der gemahlene Thon ebenfalls befindet. Die einige Zeit in größeren Gefäßen gestandene Thonmilch, welche den schweren Sand fallen ließ, wird in größere Bassins geleitet, der Rest noch ein Mal, oder einige Male mit Wasser aufgerührt und die feine Milch abgezapft 2c. Das Abgeschlämmte läßt man in den Bassins absetzen, zapft das Wasser ab und preßt dann in Säcken, oder bringt in Gypsbassins, oder kocht ein, wie in Steingutfabriken, um dann zu trocknen, was im letztern Falle in den Pfannen, im erstern Falle auf Bretern an der Luft ausgeführt wird. In denjenigen Fabriken, welche einen reinen geschlämmten Kaolin in schon trocknem Zustande beziehen, fallen, wie es sich von selbst versteht, diese Arbeiten ganz weg, und dieß ist ein beträchtlicher Vortheil.

Das gelinde Glühen des Thones geschieht in einem gewöhnlichen Flammofen, und braucht durchaus nicht weiter zu gehen, als auf ganz dunkle Kirschrothhitze, wobei derselbe alles Wasser verliert. Dadurch wird der Thon mürbe und spröde, verliert die Eigenschaft, schmierig, oder fett zu sein, und das Pulverisiren und Sieben desselben ist nun viel leichter vorzunehmen, was man auch hauptsächlich bezweckt.

Zum Pulverisiren des Thones dienen entweder Pochwerke, oder Quetschmühlen, in denen er unter dem vertikal auf dem Umkreise rollenden Läufer zerdrückt wird. Nach dem Pochen, oder Zerdrücken passirt der Thon Vorrichtungen mit feinen Messingsieben, und der gröbere Antheil kommt wieder in die Pochwerke, oder Quetschmühlen, um durch dieselben Operationen in ein feines Pulver verwandelt zu werden, welches dann zur Anwendung geeignet ist.

Wird schwefelsaures Natron in entwässertem Zustande angewendet, so ist seine Beschaffenheit nicht gleichgültig. Es soll keine freie Säure enthalten; wenn es die chemischen Fabriken bleifrei und bis auf eine Spur frei von Eisen liefern, so ist es brauchbar. Kann man es in diesem Zustande nicht erhalten, so verschafft man sich säurefreies Glaubersalz, wie es die Sodafabriken verwenden, löst es in Wasser auf und stumpft etwa vorhandene Säure mit Kalkmilch ab, wobei zugleich das Eisenoxyd niederfällt; man zieht die hellen Laugen von dem sich absetzenden Gyps und überschüssigen Kalke ab und läßt krystallisiren. Das krystallisirte Salz dampft man entweder langsam in eisernen Kesseln ein, oder vortheilhafter auf der vertieften Sohle eines Flammofens aus feuerfesten Steinen, und erhält in beiden Fällen eine weiße, nach dem Trocknen auszunehmende Masse von wasserfreiem Glaubersalz. Oder man dampft die hellen Laugen, ohne sie krystallisiren zu lassen, unter beständigem Nachfüllen frischer Lauge, ein, wobei sich nach eingetretener Sättigung derselben wasserfreies Glaubersalz abscheidet, das man unter fortdauerndem Einkochen mit Sieblöffeln ausschöpft und nachher in dem Flammofen, worin der Thon geglüht wird, noch gelinde trocknet, um alles Wasser zu entfernen, welches ihm als Mutterlauge anhängt.

Das gekaufte, oder auf beschriebene Weise wasserfrei gemachte Glaubersalz wird ebenfalls in Quetschmühlen zerdrückt, pulverisirt und durch etwas gröbere Haarsiebe gesiebt. Dieses Salz muß, wenn es vorräthig

gehalten wird, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, weil es sonst wieder zusammen backt, was in der Regel dennoch an der Oberfläche bald geschieht, indem es eine gewisse Menge Wasser anzieht. Uebrigens kann man auch von chemischen Fabriken das beim Einkochen reiner Glaubersalzlösung niederfallende und dann geglühte Glaubersalz beziehen, und dieses ist das beste. Eine Ultramarinfabrik kann jedoch die Einrichtung zu dieser Operation nicht wohl entbehren, da Laugen vorkommen, welche glaubersalzhaltig sind und eben so verarbeitet werden können, und wieder andere, welche auf ähnliche Weise verdampft werden müssen. Das so dargestellte Glaubersalz enthält stets eine kleine Menge Gyps und Kochsalz, die aber bei seiner Verwendung keine nachtheilige Wirkung hervorbringen.

Das kohlensaure Natron, welches man in entwässertem Zustande anwendet, erhält man aus chemischen Fabriken in genügender Reinheit und Trockenheit, wenn man sich ein reines Salz bedingt. Dieselben liefern alsdann dasjenige Sodasalz, welches beim Eindampfen gesättigter Lösungen aus roher Soda in zweifach gewässertem Zustande niederfällt und nach dem Ausschöpfen zur völligen Entwässerung geglüht wird. Ein zufälliger geringer Gehalt an Glaubersalz schadet nicht. Zur Ultramarinfabrikation wird es, wie das wasserfreie Glaubersalz, pulverisirt, gesiebt und aufbewahrt.

Wo das Schwefelnatrium nicht in flüssiger Form angewendet wird, muß man zum Verdampfen desselben mit einer Anzahl gußeiserner Kessel, oder starker eisenblechener Pfannen versehen sein, die entweder für sich, oder durch die abgehende Wärme der Verglüh-, oder Röstеöfen geheizt werden. Man dampft dasselbe zur Trockne ein, was am Ende unter Umrühren zu geschehen hat, und pulverisirt es dann mit denselben Vorrichtungen, womit das Pulverisiren des Glaubersalzes, oder der Soda geschieht. Es wird bei seiner Anwendung stets als Einfachschwefelnatrium berechnet.

Den Schwefel verwendet man als Stangenschwefel, oder raffinirten Schwefel. Derselbe wird gleichfalls in Quetschmühlen zerdrückt und durch feine Haarsiebe gesiebt, um ihn als staubförmiges feines Pulver vorräthig zu halten.

Als Kohlenpulver für den chemischen Proceß der Ultramarinbildung kann man sowohl Steinkohle, als Holzkohle anwenden; bei letzterer ist es gleichgültig, von welchem Holz sie herrührt, oder durch welche Verkohlungsweise sie gewonnen wurde. Sie darf nur keine Unreinigkeiten, wie kleine Steine und dergleichen, enthalten; große Kohlen befreit man von denselben durch Absieben, von kleinern Kohlen entfernt man anhängenden Sand, Erde und dergleichen durch Waschen in Wasser, wobei die schwereren Theile schnell zu Boden fallen, so daß die leichte Kohle oben abgeschöpft und dann getrocknet werden kann. Von den Steinkohlen verwendet man nur backende, welche wenig Asche hinterlassen. Beide Kohlenarten werden vor ihrer Anwendung stets in ein sehr feines Pulver verwandelt; dieß geschieht entweder ganz auf trocknem Wege durch Zerreiben mit Hülfe eiserner Kugeln in Trommeln und nachheriges Absieben in Trommelsieben, gerade so, wie bei der Schießpulverfabrikation; oder die Kohlen werden trocken nur in der Quetschmühle zerdrückt und dann in Sandstein- oder Granitmühlen einige Male mit Wasser naß gemahlen, bis sie in einen zwischen den Fingern unfühlbaren Schlamm verwandelt sind, der sich nun leicht vom Wasser absetzt, und nachdem er auf Bretern getrocknet wurde, nur zerdrückt und gesiebt zu werden braucht. Letztere Methode ist sehr förderlich und liefert von jeder Kohlenart ein sehr feines Pulver.

So vorbereitet dienen entweder alle, oder nur einige dieser Materialien zur Herstellung eines Gemenges, oder einer Mischung derselben, welche durch das nachherige Glühen das grüne Ultramarin liefert.

Bei der Herstellung dieser Gemenge kommt nicht blos das Verhältniß, in welchem die Materialien gemengt wurden, in Betracht, sondern auch, was von großer Wichtigkeit ist, daß diese Mengung sehr innig und gleichförmig erfolge, und je vollständiger dieß der Fall ist, ein um so besseres Resultat erreicht man. Bei Anwendung von blos trocknen Materialien ist es am zweckmäßigsten, dieselben in dem ermittelten Verhältniß in kleinen Posten zusammen zu wägen, sie dann in kleinen Trögen oft hin und her zu schaufeln, hierauf einige Male durch mittelfeine Siebe zu sieben und nach wiederholtem Umschaufeln das Sieben und nachher das Umschaufeln zu wiederholen, wobei man in das Sieb stets nur kleine Quantitäten geben und dieselben ganz durchsieben muß, ehe neue Portionen hinein gebracht werden.

Es giebt indessen Fabriken, welche einen andern Weg einschlagen. Es werden nämlich statt des Glaubersalzes, oder der Soda, so wie auch des Schwefelnatriums im trocknen Zustande, direkt deren Laugen nach Gemäßen und Aräometergraden angewendet, in welchem Falle man entweder den Gehalt der Gemäße an trocknem Salz ermittelt hat, oder aus Erfahrung weiß, daß fragliche Gemäße mit den eingehaltenen Aräometergraden zum Zwecke führen. In diese Lösungen wird der pulverisirte, oder der leicht erweichbare Kaolin gebracht, und nun das Ganze zum Trocknen eingedunstet; manchmal wird demselben auch das Kohlenpulver zugegeben. Dieses trockne Gemenge wird dann in einem Flammofen ebenfalls schwach geglüht und hierauf das Pulverisiren des Gemenges vorgenommen, welches dann durch Umschaufeln und Sieben noch gleichförmiger gemacht wird. Demselben werden hierauf die übrigen Ingredienzien, meistens blos noch der Schwefel, so beigemengt, wie es oben für die Mengung der Materialien angegeben ist.

Die Verhältnisse, in welchen die angeführten Rohmaterialien gemengt werden, sind in den verschiedenen

Fabriken sehr verschieden; es muß aber 1) stets Natron als schwefelsaures, oder kohlensaures Salz in hinreichender Menge in das Gemisch kommen, um die Hälfte der Kieselsäure des Kaolins sättigen zu können, und 2) noch so viel Natron nebst Schwefel vorhanden sein, um eine gewisse Menge Doppelt- oder Mehrfachschwefelnatrium zu bilden, endlich 3) noch Schwefel und Natrium als einfach Schwefelnatrium in der Mischung übrig bleiben, nachdem man vom ganzen Gemenge so viel grünes Ultramarin (wie es nach den bekannten Analysen zusammengesetzt ist) abgezogen hat, als die in der Mischung vorhandene Kieselsäure und Alaunerde zu bilden vermögen.

Die deutschen Fabriken erzielen dieses Resultat bei der Zusammensetzung ihrer Gemenge anders, als die französischen; letztere verwenden als Natronsalz nur kohlensaures Natron, erstere entweder nur schwefelsaures Natron, oder ein Gemenge von beiden. Das Resultat scheint in beiden Fällen völlig gleich zu sein. Bei Anwendung von schwefelsaurem Natron wird mehr Kohle und kein Schwefel, bei Anwendung von kohlensaurem Natron wenig Kohle und viel Schwefel angewendet, und es ist einleuchtend, daß die deutschen Fabriken deshalb etwas wohlfeiler arbeiten. Der Verf. giebt hier drei Mischungen an, welche in Fabriken angewendet werden, und als Norm für solche Gemenge dienen können.

	I.	II.	III.
Kaolin, wasserfrei berechnet . .	100	100	100
Entwässertes Glaubersalz . . .	83—100	—	41
Entwässertes kohlensaures Natron	—	100	41
Kohle	17	12	17
Schwefel	—	60	13

Wenn man beim Betriebe der Fabrikation die oben erwähnten Schwefelnatrium-Laugen erhält, so ersetzt man einen Theil der resp. Glaubersalz- oder Soda-menge durch eine Portion dieses Salzes; dasselbe wird entweder in zur Trockne abgedampftem Zustande, oder als Lösung (je nachdem der Thon und die Rohmaterialien mit trocknen Salzen, oder mit Laugen gemischt werden) zugesetzt. Dabei wird aber stets nur der Natriumgehalt dieser Laugen, nicht ihr Schwefelgehalt berücksichtigt; man findet, daß 100 Theile wasserfreie Soda durch beiläufig 80, und 100 Theile wasserfreies Glaubersalz durch beiläufig 60 Theile trocknes Schwefelnatrium ersetzt werden können.

Die Hauptoperation, welche nun mit den Mischungen, oder Sätzen vorgenommen werden muß, ist ihr Verglühen; dabei ist einerseits nothwendig, daß die Mischung die erforderliche hohe Temperatur bei so viel als möglich verhindertem Luftzutritt erreicht, andererseits, daß diese Temperatur eine gewisse, nicht zu kurze Zeit über andauert und die ganze Masse so gleichförmig als möglich durchdringt.

Ein mangelhaftes, ungleichförmiges Verglühen würde bei dem besten Satze doch keine günstigen Resultate ergeben. Um den beabsichtigten Zweck sicherer zu erreichen, benutzt man tiegelförmige Gefäße, oder auch Kapseln, ähnlich den kleinen Porcellanverglüh-Kapseln, und erhitzt dieselben in Oefen, welche mit feuerfesten Steinen erbaut sind; die Konstruktion dieser Oefen ist derjenigen der kleinen Porcellanöfen ähnlich. Bei Anwendung solcher Oefen geht viel Wärme verloren; in den meisten Fabriken sucht man einen Theil derselben nutzbar zu machen, indem man von den Oefen aus Abzüge unter Pfannen führt, in welchen entweder Mutterlaugen, oder die laugenartigen Thonmischungen abgedampft werden.

Die Tiegel, oder Gefäße für das Verglühen müssen aus einer guten Masse von ziemlich feuerfestem Thone hergestellt werden und dürfen bei der erforderlichen Hitze weder erweichen, noch zerspringen. Sie können von gewöhnlichen Töpfern nach Art der Blumentöpfe aufgedreht werden und haben, bei Anwendung der Form kleiner Porcellankapseln, einen Durchmesser von 5 — 6 Zoll bei einer Höhe von 4 — 5 Zoll; ihr oberer Rand ist ganz eben. Man bedarf für solche Gefäße nur weniger ebener Deckel, weil beim Aufeinandersetzen dieser Kapseln der Boden der oberen der Deckel der unteren wird.

Wo man tiegelförmige Gefäße anwendet, haben sie die Form, wie Fig. 5. Diese müssen aber sämmtlich mit einem gut passenden Deckel versehen werden, dessen obere Seite eine Vertiefung hat, in welcher der darauf gestellte Tiegel ruht.

Letztere Form der Verglühgefäße scheint zweckmäßiger zu sein, weil die dicht neben einander gesetzten Tiegel noch Zwischenräume für die Umkreisung durch die Flamme lassen, was bei der ersteren Form nicht der Fall ist, wenn man nicht jede Kapselsäule isolirt aufführt, wobei eine Senkung derselben zu befürchten wäre.

Von den Verglühöfen sind gewöhnlich mehrere in einer Reihe aufgemauert, also nur durch Zwischenmauern getrennt. Die Zeichnungen versinnlichen die beste Konstruktion derselben. Fig. 6 zeigt den Verglühofen im Aufriß und Durchschnitt nach der Breite; Figur 7 ist der Durchschnitt des Aufrisses nach der Länge; Fig. 8 ist der Durchschnitt im Grundriß über dem Herde. A Feuerraum, b Rost, o Aschenloch mit Thür, d Schürloch mit Thür, e, e, e Züge aus dem Feuerraum in den Verglühraum. B der Verglühraum; f, f dessen Herd, von den Zuglöchern e, e durchbrochen, welche mittels von oben in sie einzusteckender Keile aus feuerfestem Stein beliebig enger gemacht werden können.

g, g sind dessen Umfassungsmauern. Vorn befindet sich eine ausgesparte, oben überwölbte Einsatzthür C, welche während des Brennens mit feuerfesten Steinen zugemauert wird. Der Herd des Verglühraums ist aus dem länglichen Gewölbe des Feuerraums gebildet und mit feuerfesten Steinen geebnet. Den Verglühraum schließt das Gewölbe D, welches an den Ecken mit 4 Zügen h, h für den Austritt der Flamme versehen ist. Diese zieht in einen bedeckten Kanal E und von da entweder unter Pfannen, oder in den Schornstein F, je nachdem man die Schieber stellt, oder die weitere Einrichtung getroffen hat.

In anderen Fabriken benutzt man runde Porcellanöfen mit Pultfeuerung von drei Seiten; diese nehmen aber unverhältnißmäßig mehr Platz ein, weil sie wegen der Feuerung isolirt stehen müssen; auch ist in denselben nicht so leicht eine gleiche Temperatur zu erreichen, wie in den ersteren Oefen, wo eine und dieselbe Heizung alle Seiten des Ofens erhitzt.

In jeder Fabrik befindet sich außerdem ein Versuchsofen, welcher am besten die Einrichtung der ersteren Oefen hat und nur 6 — 8 solcher Verglühgefäße faßt. In denselben probirt man die Sätze, ehe man sie im Großen anfertigen und anwenden läßt. Hauptsächlich dient er auch, um Versuche mit den Thonen durchzuführen, welche viel schneller ausgeführt sind, als eine chemische Analyse, während man sicher ist, daß ein im Kleinen erlangtes zufriedenstellendes Resultat sich auch in den größeren Verglühöfen erreichen läßt.

Der zu glühende gemischte Satz wird mit kleinen Schaufeln in die erwähnten Gefäße gefüllt und darin mit passenden Keulen von Holz festgedrückt, so weit es, ohne den Gefäßen zu schaden, angeht. Mit diesen werden im Verglühraume Säulen aufgeführt, wobei zu beobachten ist, daß die Züge am Herde offen bleiben, bis diese Säulen das Gewölbe erreichen. Dann wird die Eingangsthür mit feuerfesten Steinen ohne Mörtel vermauert, welcher nur von außen zum Schließen der Fu-

gen mit einer Kelle aufgetragen wird und ein ganz gewöhnlicher magerer Sandthonmörtel sein kann, da er keine Hitze auszuhalten hat, sondern nur den Eintritt kalter Luft durch die Fugen verhindern soll; jetzt kann die Feuerung beginnen.

Es versteht sich, daß man sowohl mit Steinkohlen, als mit Holz, oder gutem Torf heizen kann, wenn der Rost im Feuerraume die entsprechende Einrichtung hat. Die Temperatur, welche man den Verglühgefäßen nach und nach ertheilt, streift an Hellrothglühhitze, oder an anfangende Weißglühhitze. Beim Beginnen der Fabrikation ist es rathsam, sich erst im Probeofen die Hitze durch einige Versuchsbrände abzumerken, um sich dann nach dem Resultate zu richten. Man erkennt den Hitzegrad am Ansehen der Töpfe, durch ein im Ofen beim Zumauern seiner Thür ausgespartes Probeloch von 2 Zoll Weite, welches während des Feuers mit einem losen Stein versetzt wird.

Die Dauer eines Brandes in einem Ofen von angegebener Größe und bei Anwendung der angegebenen Mischungen beträgt zwischen 7 und 10 Stunden, je nach der Art des Brennmaterials. Je weniger Ueberschuß von Schwefelnatrium die Mischung nach dem Glühen enthält, desto längere Zeit muß die Masse geglüht werden, um denselben Erfolg zu erreichen.

Nach dem Verglühen läßt man die Oefen verschlossen erkalten. Man entleert sie dann und kann sie sogleich wieder beschicken, daher in einem solchen Ofen wöchentlich leicht 3 Brände gemacht werden können. In den herausgenommenen Tiegeln bildet der Inhalt eine gesinterte Masse von grauem, oft gelbgrünem Ansehen. Man legt die Töpfe in Wasser (oder Waschwasser von grünem Ultramarin), worin ihr Inhalt losgeht, welchen man in Ablaugstanden wirft. Darin wird er mehrmals abgewässert; die verbleibenden schwachen Wasser verwendet man später zum Losweichen und Auswaschen statt Wasser. Das so erhaltene Ultramarin ist

eine lockere schwammige Masse, aus kleinen und großen porösen Stücken bestehend. Es wird nun auf Mühlen von derselben Einrichtung, wie die Massemühlen der Porcellanfabriken, naß gemahlen, und zwar bis zur äußersten Feinheit; hierauf wird es noch einige Male durch Aufrühren im Wasser und Absetzen ausgewaschen, dann auf Filtrirkästen gebracht und nach dem Ablaufen des Wassers auf Trockenrahmen getrocknet. Nachdem die Waare noch in Quetschmühlen trocken zerrieben und durch Haarsiebe geschlagen worden, ist sie als grünes Ultramarin sowohl zum Verkauf, als zur Ueberführung in blauen Ultramarin verwendbar.

Nur aus einer schönen grünen Waare kann auch ein schönes blaues Ultramarin hergestellt werden. Wenn bei sorgfältiger Ausführung der Operationen eine schlechte Farbe entsteht, so kann die Ursache nur ein ungeeignetes Mischungsverhältniß der Materialien sein, namentlich ein zu geringer Ueberschuß von Schwefelnatrium. Eine ungleich gefärbte Waare in den verschiedensten Farben erhält man bei Anwendung einer ungleichförmigen Mischung. Wenn Töpfe springen, so wird stets an den Sprüngen durch Luftzutritt blaues Ultramarin erzeugt, was weniger zu bedeuten hat. Braune Stellen entstehen bei ungenügender Erhitzung, wobei auch nicht alle Kohle verbrannt wird. Solche Massen müssen ausgelaugt und dann wieder wie Thon behandelt werden.

Berechnet man bei obigen Mischungen für Ultramarin das Ergebniß der Reaktionen ihrer Bestandtheile, so würde, wenn man den Kalk- und Eisengehalt der Rohmaterialien unberücksichtigt läßt, bei der Mischung Nr. I, welche besteht aus:

55,55 Kieselerde }
42,00 Alaunerde } in 100 entwässertem Thon,
Kalk, Eisenoxyd,
43,72 Natron }
22,51 Schwefel } in 100 Glaubersalz,
33,77 Sauerstoff }

17,0 Kohle
gebildet werden:

a) 67,83 kieselsaure Alaunerde, bestehend aus
42,00 Alaunerde,
25,83 Kieselsäure;

b) 59,63 kieselsaures Natron, bestehend aus:
29,91 Kieselsäure,
29,72 Natron,

indem der Alaunerde im Thon die Hälfte der Kieselsäure entzogen wird; und es verbleiben:

c) 19,00 Natrium, mit
22,55 Schwefel, nämlich

ein Gemenge von Doppel- und Einfach-Schwefelnatrium, worin auf das Doppelschwefelnatrium 13,70 Natrium und 18,90 Schwefel, und auf das Einfach-Schwefelnatrium 5,35 Natrium und 3,65 Schwefel kommen.

Zieht man von diesen Bestandtheilen A diejenigen des grünen Ultramarins B ab, wie sie die Berechnung für 143 Theile desselben nach des Verfassers anderwärts mitgetheilten Analysen ergiebt, so ersieht man leicht, wie die Bildung der blauen Farbe erfolgt. Bei nachstehender Subtraktion ist auf den geringen Gehalt des Thons an Kalk und Eisenoxyd keine Rücksicht genommen, weil sie keine besondere Reaktion veranlassen.

	Al^2O^3, SiO^2	NaO, SiO^2	NaS^2	NaS
A.	67,83	59,63	32,60	9,00
B.	67,65	57,09	15,07	—
	0,18	2,54	17,07	9,00

Es bleibt also ein beträchtlicher Ueberschuß von Einfach- und Doppelschwefelnatrium, welche nachher ausgelaugt werden.

Bei der Mischung Nr. II, welche aus demselben Quantum Thon besteht, hat man für diesen dieselben Bestandtheile; die entwässerte Soda liefert:

58,64 Natron, außerdem hat man
60 Schwefel und
12 Kohle.

Nach Erfolg der Reaktion bekommt man also das gleiche Quantum kieselsaures Natron und kieselsaure Alaunerde, wie in vorhergehendem Falle; die Kohle ist hinreichend, um alles Natron zu reduciren, der Schwefel um alle Schwefelsäure zu reduciren und mit dem Natrium 59,66 Doppelschwefelnatrium zu bilden. Nimmt man obige Subtraktion vor:

	Al^2O^3	NaO, SiO^2	NaS^2
A.	67,83	59,63	59,66
B.	67,65	57,09	15,07
	0,18	2,54	44,59,

so bleibt in diesem Falle ein weit größerer Ueberschuß von Schwefelnatrium, als im vorhergehenden, und es ist ersichtlich, daß die Zusammensetzung der Mischung innerhalb beider Grenzen schwanken kann, indem es nur darauf ankommt, daß in der verglühten Masse neben dem richtigen Verhältnisse der übrigen Bestandtheile ein gewisser Ueberschuß von Schwefelnatrium gebildet wird; doch muß auch die zugesetzte Kohle dabei verbrennen können.

II. Darstellung des blauen Ultramarins.

Die Darstellung des blauen Ultramarins geschieht aus dem grünen und bietet keine Schwierigkeiten dar. Das grüne Ultramarin muß so vorbereitet sein, wie es im Vorstehenden angegeben ist. Die Ueberführung desselben in Blau kann zwar auf mehrfache Art geschehen, aber bisher wurde in den Fabriken keine andere Methode dazu angewendet, als das Rösten desselben mit Schwefel bei einer niedrigen Temperatur und unter Luftzutritt, so daß der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennen kann, wobei zugleich ein Theil Natrium im

Material sich oxydirt, welches dann aus dem Ultramarin als schwefelsaures Natron ausgezogen wird; der im grünen Ultramarin enthaltene Schwefel bleibt jedoch, nur mit weniger Natrium verbunden, vollständig zurück.

Die Ausführung dieses Röstens geschieht im Großen nach zweierlei Verfahrungsarten; die eine derselben kann man die deutsche Röstung nennen, weil sie zuerst in Deutschland angewendet worden ist und noch angewendet wird; die andere wird hauptsächlich in Frankreich angewendet, doch arbeiten nach dieser Methode auch einige deutsche Fabriken.

Bei der deutschen Röstmethode bedient man sich kleiner eiserner Cylinder, welche über einem Feuerraume fest eingemauert sind. Ihr hinterer Boden ist fest und mit einem Loche versehen, in das die Axe einer Flügelwelle gesteckt werden kann. Der vordere Boden, am besten von Blech und Schmiedeeisen konstruirt, kann eingesteckt und leicht weggenommen werden; auch enthält dieser Theil ein Loch für die durchgehende Axe der Flügelwelle, ferner eine kleine Oeffnung unten und eine größere oben, zum Eintragen von Schwefel dienend, welche beide mit kleinen Blechdeckeln und Riegeln verschlossen werden können. An der obern Seite des Cylinders befindet sich noch ein kleines Loch zum Austreten schwefliger Dämpfe, welches mit einer Blechröhre versehen ist, damit beim Drehen der Flügelwelle nichts herausgeworfen wird. Man ladet die Cylinder entweder durch die Oeffnung am vordern Boden mittels einer passenden Schaufel, oder auf die Art, daß man den ganzen vordern Boden wegnimmt und ihn nach dem Eintragen des Schwefels wieder einsteckt. Die Flügelwelle durch den letztern Deckel gesteckt, wird mit demselben eingesetzt, so daß das hintere Ende der Axe durch den hintern Boden dringt; wenn dann an das vordere, aus dem Cylinder hervorragende Ende der Axe eine Kurbel gesteckt wurde, so ist der Apparat im brauchbaren Zustande. Jede Fabrik ist mit einer ihrem Betriebe

entsprechenden Anzahl solcher Röstcylinder versehen. Bisher hat man sie noch nicht von Thon angefertigt, obwohl solche dem Zwecke eben so gut entsprechen und jedenfalls eine viel längere Dauer haben würden.

Das Rösten und Abbrennen mit Schwefel wird in diesen Cylindern auf folgende Weise ausgeführt: Der Ofen wird angeheizt, der Cylinder wird mit 25 bis 30 Pfund grünem Ultramarin beschickt und wieder verschlossen. Zeitweise dreht man die Flügel, um das Ultramarin gleichmäßig zu erhitzen; nachdem dasselbe im Cylinder so heiß geworden ist, daß sich eine Probe in die Oeffnung geworfenen Schwefels von selbst entzündet, mäßigt man das Feuer, um den Cylinder nur auf dieser Temperatur zu erhalten, oder ihn wenigstens nicht viel höher zu erhitzen. Man wirft alsdann in den Cylinder eine Ladung von etwa 1 Pfund gepulvertem Schwefel, dreht die Flügelwelle und läßt die Füllöffnung offen, um der Luft einigen Zutritt zu gestatten, damit der Schwefel verbrennt. Man dreht nachher langsamer, bis man bemerkt, daß keine Schwefeldämpfe mehr entstehen und verbrennen, worauf man mit einem Löffel an einem Drahte eine Probe der Farbe herausholt, die nun bläulichgrün geworden ist. Diese Behandlung mit Schwefel wiederholt man in demselben Cylinder an derselben Ladung so oft, bis die herausgenommene, endlich blau gewordene Probe des Ultramarins zeigt, daß bei der letzten Beschickung die blaue Farbe an Reinheit und Intensität nicht mehr erheblich zugenommen hat. Bei Fortsetzung der Operation könnte dieselbe jetzt nur an Farbe verlieren. Was bei dem Bewegen der Flügelwelle etwa zur Eintragöffnung herausfällt, gelangt in einen darunter gestellten eisernen Kasten, in welchem nun, nach Wegnahme des vordern Deckels, das Ultramarin ausgezogen wird, worauf man den Cylinder sogleich wieder wie am Anfange beschickt.

An manchen Orten vollführt man das Fertigrösten, sowohl nach dieser, als nach der nachfolgenden Methode, nicht auf ein Mal, sondern das Produkt wird,

ehe es ganz blau geworden ist (in der Weise, wie es der Verf. für das grüne Ultramarin angegeben hat), noch ein Mal ausgelaugt, naß gemahlen, getrocknet und wieder gesiebt. Dadurch erreicht man eine gleichförmige Bläuung, weil keine Körner verbleiben können, welche inwendig grünlicher sind, als außen. Die blau gerösteten Farben sind erst dann Handelswaare, wenn sie nochmals ausgelaugt, getrocknet und gesiebt worden sind.

Die Tiefe der blauen Farbe hängt von der Intensität des Grün ab, aber auch vom Mahlen, weil mit der Feinheit des Pulvers die Tiefe der Farbe abnimmt. Hellere Sorten ergeben sich zuweilen von selbst; mit denselben und den dunkleren Sorten erzeugt man die Mittelsorten. Meistens werden die helleren Sorten durch weiße Zusätze erzeugt.

Bei der französischen Röstmethode bedient man sich einer Art gemauerter Muffelöfen, oder solcher Herdöfen, in welche die Flamme der Heizung ebenfalls nicht eintreten kann. Fig. 9 ist der Durchschnitt eines solchen Ofens nach der Länge im Aufriß. Fig. 10 ist der Durchschnitt desselben nach der Breite. Fig. 11 der Grundriß desselben im Durchschnitt auf der Ebene des Herdes A Feuerraum, B Herd zur Aufnahme des Ultramarins, C Schornstein. Der Feuerraum A befindet sich unter dem Herde B, welcher auf einem flachen Gewölbe ruht. Einzelne Kanäle q, q, q in diesem Gewölbe leiten die Flamme in den Raum zwischen dem Herdgewölbe d, d und dem dieses umgebenden Gewölbe e e, welches mit jenem bis zum Anfange des Schornsteins parallel läuft, dann sich in den Schornstein öffnet. Der Feuerraum A hat einen Rost a, a, einen Aschenraum b und Ofenthüren c, c. Der Herd hat vorn eine Oeffnung f, welche durch eine eiserne Fallthür D, die in einer Bahn läuft und von einer über eine Rolle laufenden Kette getragen wird, beliebig weit geschlossen werden kann. Diese Oeffnung ist mit einem Mantel g, g überwölbt, welche die aus der Thür entweichenden

schwefligen Dämpfe ebenfalls in den Schornstein führt, so daß sie sich nicht in dem Lokal verbreiten, worin sich die Oefen befinden. Alle Theile, welche erhitzt werden, sind aus guten feuerfesten Chamottensteinen erbaut; die zum Bau des Herdes und Herdgewölbes dienenden werden ab- und an einander geschliffen. Von diesen Röstöfen hat jede Fabrik eine ihrem Betrieb entsprechende Anzahl.

Das Ultramarin wird nach dem Aufhängen der Fallthür eingetragen, auf dem Herde zu einer $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll hohen Schicht gleichförmig ausgebreitet und so lange unter Verschluß der Thür erhitzt, bis auf denselben geworfener Schwefel sogleich zu brennen anfängt. Letzteres geschieht mit einer Schaufel voll pulverisirten Schwefels, welchen man mit einer eisernen Krücke einrührt und, nachdem die Fallthür so weit niedergelassen wurde, daß das Rühren noch möglich ist, unter Umrühren verbrennen läßt. Nach dem Verbrennen des Schwefels wiederholt man diese Operation, bis eine Probe (welche nach jeder Schwefelladung herausgenommen wird) zeigt, daß die Nüance und Intensität der blauen Farbe nicht mehr zunimmt. Man vermeidet eine stärkere Erhitzung, als sie erforderlich ist, damit die Verbrennung des Schwefels jedes Mal sogleich beim Eintragen desselben beginnt. Die Bläuung des grünen Ultramarins erfolgt bei diesem Verfahren schneller, als bei Anwendung von Cylindern, weil ein größerer Luftzutritt stattfindet, sich mehr schweflige Säure bilden kann und weniger Schwefel blos verdampft. Nachdem das Ultramarin die bestimmte Nüance erreicht hat, zieht man es mit den eisernen Krücken in einen untergesetzten eisernen Kasten heraus und trägt eine neue Portion ein, um diese eben so zu behandeln. Die weitere Verarbeitung der Farben ist die oben angegebene. Wenn man das blaue Ultramarin durch Verdrängung auslaugt, so kann man mit ihm ziemlich koncentrirte Glaubersalzlaugen erhalten, welche angewendet werden, nachdem man ihnen zuvor den Eisengehalt durch Kalk benommen hat.

Das Ultramarin nimmt beim Abbrennen mit Schwefel zwar an Gewicht zu, beim Auswaschen aber im Ganzen um einige Procente ab. Wenn das Auswaschen desselben nicht gehörig bewerkstelligt wurde, so backt es in den Fässern nach und nach wieder zusammen, ein Fehler, welcher sich durch sorgfältiges Auswaschen vermeiden läßt. (Polyt. Journal Bd. 142. S. 351.)

Auch Dr. H. Ritter aus Lüneburg hat sich mit der Untersuchung des Ultramarins vielfach beschäftigt und äußert sich in einer seiner Abhandlungen unter andern dahin:

In vielen der bisher erschienenen Abhandlungen über das Ultramarin haben die Verfasser sich bemüht, die Ursache der Färbung des Ultramarins, oder das sogenannte färbende Princip desselben aufzufinden. Häufig ist dieß gewiß nur ein nicht ganz klarer Ausdruck für das Bestreben, die nothwendigen Bestandtheile des Ultramarins von den unwesentlichen Beimengungen zu sondern, die sich darin finden, und in so fern ist wenig dagegen einzuwenden. Sobald man jedoch etwas mehr damit sagen will, sobald man wirklich ein Erklären versucht, geht man nach des Verf. Ansicht zu weit. Von einem färbenden Princip kann schon deshalb nicht wohl die Rede sein, weil das Ganze des Ultramarins eine chemische Verbindung bildet und weil überdieß, wie wir gesehen haben, ein dieselben Bestandtheile enthaltender Körper farblos sein, unter Umständen aber ohne Zutritt eines neuen Stoffs in einen farbigen übergeführt werden kann — ein ziemlich klarer Beweis, daß hier, wiewohl überall, die Farbe auf der Anordnung der kleinsten Theile beruht. Es erregt allereings die Aufmerksamkeit im hohen Grade, daß durch anscheinend so geringfügige Veränderungen erst eine grüne, dann eine blaue Farbe erzeugt wird, beide von großer Beständigkeit. Solche und ähnliche Erscheinungen können vielleicht einst dazu beitragen, die Erkenntniß der Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Zusammensetzung zu vermitteln; aber so lange wir von letzteren nicht

mehr wissen, als jetzt — und wir wissen jetzt eben nur, daß sie überhaupt existiren, — so lange kann es wenig frommen, Vermuthungen darüber aufzustellen. Wir haben zur Zeit nicht mehr Veranlassung, uns darüber zu wundern, daß das Ultramarin blau, als daß der Zinnober roth, oder das Chromoxyd grün ist. Man kann allerdings behaupten, daß für das grüne Ultramarin ein Mehrfachschwefelnatrium, für das blaue außerdem noch eine Sauerstoffverbindung des Schwefels nothwendig sei; aber eben so nothwendig ist der Sauerstoff für die grüne Farbe des Chromoxyds, und doch wird Niemand behaupten, er sei das färbende Princip desselben.

Schließlich stellt der Verf. die Ergebnisse seiner Untersuchungen in Folgendem zusammen:

1) Die bei dem Glühen von Schwefelnatrium und kieselsaurer Thonerde sich bildende Verbindung ist farblos; sie ist aus einem Natron-Thonerde-Silikat, Einfach- und wenig Mehrfachnatrium zusammengesetzt, dagegen völlig frei von Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

2) Wird dem Schwefelnatrium des weißen Ultramarins Natrium entzogen (z. B. durch Chlor, oder schweflige Säure), so vereinigt sich die diesem Natrium entsprechende Schwefelmenge mit dem Reste des Schwefelnatriums zu Mehrfachschwefelmetall.

3) Das so umgewandelte weiße Ultramarin geht durch Sauerstoffaufnahme, indem sich aus einem Theile des Schwefelnatriums eine Sauerstoffverbindung des Schwefels erzeugt, in blaues Ultramarin über. Sonach ist das blaue Ultramarin eine Verbindung aus Natron-Thonerde-Silikat, Mehrfachschwefelnatrium und dem Natronsalze einer Säure des Schwefels.

4) Das Schwefelkalium bildet beim Glühen mit kieselsaurer Thonerde nicht eine ultramarinartige Verbindung, sondern ein schwefelfreies Kali-Thonerde-Silikat.

Außerdem ist es noch höchst wahrscheinlich, daß die Sauerstoffverbindung des Schwefels, welche im blauen Ultramarin enthalten ist, unterschwefligsaures, oder

schwefligsaures Natron ist. Das erstere hat die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

Die frühere Ultramarinfabrikation, wie sie in den meisten süddeutschen Fabriken eingeführt war und zum Theil noch ist, bietet so viele Unannehmlichkeiten, besonders in Hinsicht der willkürlichen Erzeugungen einer großen Quantität gleicher Waare, daß das Bestreben schon lange darauf gerichtet ist, diesem Uebel abzuhelfen.

Einige rheinische Fabriken haben es auch dahin gebracht, Ultramarin in großen Flammöfen herzustellen, bei welchen der Herd von unten geheizt wird und dann die Flamme über die Masse hinzieht. Diese Oefen fassen Rohmasse bis zu circa 1300 Pfd. fertigem Ultramarin, doch ist die Konstruktion derselben nicht der Art, daß in ihnen eine gleichmäßige Gluth erzeugt werden könnte, auch ist die Masse keineswegs vor Verunreinigung geschützt.

Diese Nachtheile bewogen Hrn. C. Fürstenau, einen andern Weg einzuschlagen, der allen bis jetzt erwähnten Uebelständen begegnet, die Vortheile einer massenhafteren Produktion unter vollkommenem Schutz gegen Verunreinigung und Verstäubung jeder Art darbietet und die Sicherheit des Gelingens von den Arbeitern möglichst unabhängig macht.

Der Ultramarin wird in feuerfesten Kästen gebrannt, welche 6 — 7 Centner Rohmasse fassen, von welchen je zwei auf den Herdbänken eines doppelten, nach Art der Smalteöfen, aber mit niedergehendem Feuer, konstruirten Flammofen sich befinden.

Der Ofen, welcher in Figur 12 und 13 abgebildet ist, besteht aus zwei Etagen, von denen die untere unmittelbar, die obere durch die abziehenden Gase geheizt wird. Ofenfutter, Gewölbe und Herd der ersten Etage, sowie die Feuerung, sind von feuerfesten Backsteinen, die Pfeiler von Werkstücken gebant. Der Herd der oberen Etage besteht aus Eisenplatten, zum Schutz gegen die Abnutzung, welche durch das Ein- und Ausschieben

der Röstkästen bewirkt werden könnte. Die Kästen bestehen aus zolldicken Platten von feuerfestem Material, die mit Falz versehen sind und an den Fugen mit Thon verstrichen werden. An jeder Fuge sind die Kästen unter sich und gegen den Ofen gestützt, so daß sie beim Arbeiten den nöthigen Widerstand leisten können. Das Brennmaterial ist Steinkohle.

Die Zusammensetzung für dunkeln alaunhaltigen Ultramarin ist folgende:

Schwach gebrannter Kaolin . .	100	Gewichtstheile,
Kalcinirte Soda (95 grädig) . .	90	„
Raffinirter Stangenschwefel . .	100	„
Kolophonium	6	„
Trockne Fichtenscheitholzkohle . .	4	„

Jedes dieser Materialien wird in Rollfässern fein gerollt, mit Ausnahme des Kolophoniums.

Die Rollfässer sind von Rothbuchenholz, $3\frac{1}{2}$ Fuß lang, haben 2 Fuß größten und 1,8 Fuß kleinsten lichten Durchmesser: Daubenstärke 0,75 auf 1,25 Zoll; die durchgehenden eisernen Axen sind von 1,25zölligem Quadrateisen. Der Verschluß der Fässer ist wie bei den Amalgamirfässern, nur daß der 5 Zoll Durchmesser haltende Spund einen vorstehenden Rand hat, welcher mit Filz unterlegt wird, um das Ausstäuben zu verhüten. In ein Faß kommen 9 eiserne Kugeln von 3 Zoll Durchmesser und 36 Pfd. zu rollendes Material. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Rollfässer ist 35 Umgänge in der Minute.

Haben die Rohmaterialien auf diese Weise die nöthige Feinheit erlangt, so werden sie im angegebenen Verhältniß mit Kolophonium in nußgroßen Stücken gemengt und noch ein Mal 4 Stunden gerollt. Die jetzt ein zartes graues Pulver bildende Masse wird in die Thonkästen locker eingefüllt, die Kästen gedeckt, der Ofen verschmiert und dann möglichst schnell auf eine Temperatur gebracht, welche dem Schmelzpunkte einer Legirung von gleichen Theilen Silber und Gold gleich ist.

Auf dieser Gluth wird der Ofen 5 — 6 Stunden erhalten. Zur Beobachtung der Gluth dienen die Reinigungskanäle a. Zur besseren Beurtheilung des in den Kästen vorgehenden Processes hat man an der vordern Seite derselben Thonröhren von 1 Zoll lichtem Durchmesser eingelegt, welche 2 Zoll über die Ofenmauer hinausstehen und vorn luftdicht verschlossen werden können. Durch diese Röhren nimmt man die Proben mit einem Löffelchen, welches wie die beim Steinbohren zum Herausnehmen des Bohrmehls angewendete Form, nur etwas stärker, angefertigt ist. Werden die herausgenommenen Proben nach dem Erkalten grün, so hört man mit Schüren nach und nach auf. Hierauf wird die Kanalöffnung in dem Schornstein mit dem dazu angebrachten Schieber zugeschoben und der Ofen einer 28stündigen Abkühlung überlassen.

Nach 2 Tagen wird die blaugrün gewordene Masse aus dem Kasten genommen, auf Mahlbahnen unter senkrecht laufenden Mühlsteinen zerquetscht, dann fein gerollt und in gußeiserne Röstkästen von folgenden Dimensionen gefüllt:

Höhe: 1,5 Fuß;
Länge: oben 2 Fuß, unten 1,8 Fuß;
Breite: oben 1,8 Fuß, unten 1,6 Fuß;
Eisenstärke: 0,2 Zoll,

und dann mit übergreifenden eisernen Deckeln gedeckt. In diesen Kästen wird das Grün in die obere Etage des Ofens, welche 9 Stück dergleichen faßt, vor dem Beginne eines Brandes geschoben und während desselben bis 12 Stunden nach dem Aufhören des Schürens darin gelassen. Diese Oxydations- und Entschwefelungsmethode ist dem Oxydationsverfahren der Mennige nachgebildet und läßt sich, wie bei dieser, ohne Schaden für die Farbe wiederholen.

Das hierdurch erhaltene Blau wird vollständig ausgelaugt und auf Granit-, oder Quarzmühlen naß fein gemahlen. Die Naßmühlen bestehen aus einem Bodenstein und Läufer mit gewöhnlichen halbrunden Schran-

zen. Die Läufer müssen genau balancirt sein und beide Steine durch Naßmahlen von Sand und Thon vollkommen polirt. Auf dem Bodenstein ist eine Zarge wasserdicht aufgesetzt, welche 4 Zoll über die Oberkante des Läufers hervorragt und mit einem hölzernen Deckel versehen ist. Am Läufer befinden sich an der äußersten cylindrischen Fläche 2 Blechstreifen, welche der Richtung der Bewegung entgegen gesetzt und so gekrümmt sind, daß sie den Farbebrei nach oben leiten. Umdrehungsgeschwindigkeit bei einem Durchmesser des Läufers von 3,2 Fuß 15 Umgänge in der Minute. Auf jeden Gang kommen nun circa 50 Pfund Blau, mit dem nöthigen Wasser. Hat die Farbe die verlangte Helligkeit und Feinheit erlangt, was man durch eine Trockenprobe leicht erfahren kann, so wird sie auf Filtrirbeutel gebracht, wo man sie ablaufen läßt und dann in gußeiserne Häfen, oder Krapen, ebenfalls in der obern Etage des Ofens, nach dem Herausnehmen der Röstkästen getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Farbe gesiebt und ist nun zum Gebrauche fertig.

Der Verfasser fügt noch eine Kalkulation dieser Art Ultramarins bei, woraus man ersehen kann, daß die von ihm angegebene neue Fabrikationsmethode auch in Betreff der Rentabilität kein ungünstiges Resultat liefert.

Mit einem Ofen, wie der angegebene, kann man per Jahr 120 Brände machen. Jeder Brand erfordert 13,5 Ctr. Rohmaterial und zwar:

450	Pfund	gebrannten Kaolin à 3,75 Fl. .	16,37 Fl.
450	„	raff. Stangenschwefel à 8,25 Fl.	37,12 „
405	„	kalcinirte Soda à 12,5 Fl. . .	50,62 „
27	„	Kolophonium à 7 Fl. . . .	1,89 „
18	„	Holzkohle à 2 Fl.	0,36 „
			106,36 Fl.

Also 420 Brände	. . . . .	12762 fl.
Brennmaterial, Holz und Steinkohlen	.	1200 „
Arbeitslohn für 3 Arbeiter	. . .	700 „
Komptoir und Reisen	. . . .	1000 „
Zinsen von 18000 fl. Anlage und Betriebskosten	. . . .	900 „
Amortisation für 8000 fl. Anlage	.	800 „
Verpackung	. . . .	700 „
		18062 fl.

Das Ausbringen ist auf 100 gebrannten Kaolin unter 122 fertigem Ultamarin, also auf 450 Pfd. 549 Pfd., oder die Erzeugung eines Jahres: 65880 Pfd. reinen Ultramarin.

Von diesem kann man, bei obiger Zusammensetzung der Rohmaterialien den Ctr. leicht zum Durchschnittspreis von 38 fl. berechnen. Dieß giebt für 688,80 Centner Ultramarin 25034, 4 fl. Bruttowerth der Fabrikationserzeugnisse. Nimmt man nun die runden Summen von:

25000 fl. ihrer Erzeugnisse und
18000 „ für Kosten,

so verbleibt 7000 fl.

nach Abzug der Zinsen und Amortisation. (Polytechn. Journal Bd. 159, S. 63.)

Ueber auflösliches Berlinerblau, von Dr. R. Gräger.

Im vollständigen Farbenlaboratorium S. 272 ist ein von Reade aufgefundenes Verfahren mitgetheilt, nach welchem man einer Auflösung von Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) eine entsprechende Jodeisenlösung mit überschüssigem Jod zufügen soll. Der hierdurch entstehende blaue Niederschlag besitze alsdann, nachdem er auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen worden, die gewünschte Auflöslichkeit. Bei genauer Befolgung

dieser Vorschrift kam es dem Verfasser dennoch öfter vor, daß das entstandene Berlinerblau im Wasser nicht löslich war; er fügt noch hinzu, daß, wenn man sich streng nach den angegebenen Verhältnissen richtet, d. h. die dem im Jodeisen enthaltenen Jod entsprechende Menge von Kaliumeisencyanür anwendet, oder mit andern Worten, wenn das in diesem letzteren enthaltene Kalium mit dem angewendeten Jod gerade Jodkalium bildet, man in keinem Falle auflösliches Berlinerblau erhält. Uebrigens ist auch die Angabe „überschüssiges Jod" insofern eine ungenaue, als man nicht ersieht, ob Eisenjodür, oder Eisensesquijodür, welches einen Ueberschuß von Jod enthalten soll, gemeint sei. Aus dem Folgenden ergiebt sich indessen, daß ein Ueberschuß an Jod weder in dem einen, noch in dem andern Falle auf die Bildung eines auflöslichen Blau von Einfluß ist.

Fällt man eine Lösung von 1 Aeq. Blutlaugensalz mit einer Lösung von Eisensesquijodür, welche 2 Aeq. Jod enthält, so entsteht kein auslösliches Berlinerblau; eben so wenig in dem Falle, wenn das Eisensesquijodür einen Ueberschuß von Jod enthielt. Wendet man dagegen nur die Hälfte, oder etwas mehr, als die Hälfte, der obigen Eisensesquijodürlösung an, welche also nur 1 Aeq., oder wenig darüber, Jod enthält, so löst sich der entstandene Niederschlag in Wasser unter allen Umständen leicht auf. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens schien es dem Verf. nicht unwahrscheinlich, daß man, eben so, wie mit Eisenjodid, auch so, wie mit Eisenchlorid auflösliches Berlinerblau werde darstellen können. Es wurde zu dem Ende einer Auflösung von Kaliumeisencyanür, die 10 Procent dieser Verbindung enthielt, mit einer verdünnten Lösung von Eisensesquichlorür, die nur halb so viel Chlor enthielt, als zur Zersetzung jener erforderlich war, versetzt. Der dadurch entstandene, auf einem Filter gesammelte und abgewaschene Niederschlag war ebenfalls im Wasser vollkommen löslich; er erforderte jedoch eine größere Menge von Wasser, als das

aus Eisenjodid erhaltene Berlinerblau, und eine concentrirte, in der Wärme bewirkte Auflösung gelatinirte nach dem Erkalten, wurde beim Erwärmen aber wieder flüssig und behielt auch bei weiterer Verdünnung das Berlinerblau in Auflösung. Es besteht demnach in den Löslichkeitsverhältnissen des aus Jod-, oder Chloreisen bereiteten Berlinerblau's ein gewisser Unterschied, der vielleicht in den Aequivalentverhältnissen von Jod und Chlor seine Erklärung findet, indem das Eisensesquijodür 12,8 Proc., dagegen die entsprechende Chlorverbindung 43,5 Proc. Eisen enthält, so daß sich dasselbe in der ersteren gleichsam in einem weit aufgelockerteren Zustande befindet, der möglicher Weise auf die größere Löslichkeit des daraus dargestellten Berlinerblaus von Einfluß ist.

Wie leicht übrigens das auflösliche und aufgelöste Berlinerblau in den unlöslichen Zustand übergeht, ergiebt sich daraus, daß man eine solche Auflösung nur mit etwas gepulvertem Schwerspath zu schütteln braucht, um sofort alles Berlinerblau sich ablagern zu sehen, ohne daß sich dasselbe später wieder im Wasser löst. (Polyt. Notizblatt 1858, Nr. 12.)

Neues Blau aus Berlinerblau und Indigkarmin.

Die von Tessier du Mothay angegebene Farbe besteht aus löslichem Berlinerblau und Indigkarmin, die man im Verhältniß ihrer Aequivalente vermischt, wobei sie eine chemische Verbindung mit einander bilden sollen, die eine blaue Farbe besitzt. Dieses Blau unterscheidet sich von andern blauen Farben dadurch, daß es bei künstlicher Beleuchtung eben so aussieht, wie bei Sonnenlicht, was darin begründet sein soll, daß die rothe Nuance des Indigo durch das in dem Berlinerblau enthaltene Grün neutralisirt werde, so daß ein reines Blau entstehe. Das aus diesem Blau durch Ver-

mischung mit Gelb erzeugte Grün soll ebenfalls bei künstlicher und natürlicher Beleuchtung gleich aussehen.

Um diese Farbe zu bereiten, löst man 5 Kilogr. Blutlaugensalz in 15 Litern Wasser; andererseits kocht man 2,25 Kilogr. schwefelsaures Eisen unter Zusatz von 1,75 Kilogr. Schwefelsäure mit 8 Litern Wasser. Man vermischt dann beide Lösungen, sammelt das dabei sich ausscheidende Blau auf einem Filter und wäscht es. Ein Aequivalent dieses löslichen Berlinerblaus wird dann mit 1 Aeq. Indigokarmin vermischt. Das Gemisch, welches im Wasser löslich ist, bildet die neue Farbe.

Die Löslichkeit dieser blauen Farbe in Wasser bietet eine eigenthümliche Anomalie dar. Wasser von 40 bis 50° C. löst sie besser, als kaltes Wasser; wenn man aber die Temperatur über 80° erhöht, so schlägt der Farbestoff sich wieder nieder. Diese Niederschlagung kann verhindert werden, indem man der Flüssigkeit Oxalsäure, oder ein oxalsaures Salz im Verhältniß von 2 Kilogr. der ersteren, oder 4 Kilogr. des letzteren auf je 50 Liter Wasser hinzufügt. Ein Bad dieser Art erfordert 10 bis 15 Kilogr. der neuen blauen Farbe. Gegenwart von Kalk im Wasser verringert das Vermögen desselben, den Farbstoff aufzulösen. Die günstigste Temperatur für das Färben von Seide in diesem Bade ist die von 25—35° C., zum Färben von Wolle die von 60—80° C., zum Druck verdickt man die Farbe in gewöhnlicher Manier. (Le Technologiste, April 1860, S. 348.)

Phosphorsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd, als Porcellanfarbe, von J. G. Gentele.

Im Handel kommen unter den Porcellanfarben, welche auf der Glasur angewendet werden, blaue Farben vor, wovon die eine Sorte nach dem Aufbrennen stets einen rothen smalteblauen Ton behält, die andere rein blau ist. Von beiden Arten giebt es dunkelere und hellere Sorten. Die rein blauen bis türkisblauen enthalten stets Zinkoxyd. Der Verf. untersuchte ein sehr

dunkles reines Blau von außerordentlicher Schönheit, worin der färbende Bestandtheil $Co\,O$ 15,09, $Zn\,O$ 18,24 und der Fluß $Pb\,O$ 26,85, $Si\,O_3$ 24,46, $Al_2\,O_3$ 1,24 (diese letztere zur Kieselerde gehörig) ausmachte. Da das Blau außer der Kieselsäure fast vollständig in Essigsäure löslich war, so mußten $Zn\,O$ und $Co\,O$ an eine Säure gebunden sein. Die Untersuchung ergab, daß dieselbe Phosphorsäure war.

Setzt man zu einer Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons erst schwefelsaures Zinkoxyd, dann schwefelsaures Kobaltoxydul, so entsteht ein erst grüner Niederschlag, der bei weiterm Zusatz von letzterem Salze endlich tiefblau wird. Hierbei muß aber eine gewisse Quantität des phosphorsauren Natrons im Ueberschuß bleiben. Die blaue Farbe wird wieder grün, wenn man mehr Zinkvitriol zusetzt, und wieder blau bei Zusatz von Kobaltvitriol. Die überstehende Flüssigkeit bleibt roth gefärbt. Der gewaschene Niederschlag ist dunkelblau mit einem Stich ins Rothe, aber nach dem Glühen ist er rein blau, und so der Grundstoff zu obiger blauen Farbe.

Die Analyse des bei 30° getrockneten Niederschlags gab:

Zinkoxyd	41,95
Kobaltoxydul	12,97
Phosphorsäure . . .	33,25
Wasser	12,06

Wonach die Verbindung ist:

$$3\,(3\,Z\,O,\ Po_3 + 3\,HO) + 3\,Co\,O,\ PO_3 + 3\,HO,$$

d. h. eine Verbindung von 3 Atomen phosphorsaurem Zinkoxyd mit 1 At. phosphorsaurem Kobaltoxydul. Die Phosphorsäure ist mit 3 At. Basis verbunden und außerdem mit 3 At. H O.

Hierbei ist die eigenthümlich blaue Farbe der Verbindung vor dem Glühen merkwürdig. Von ganz kon-

centrirter Kalilauge wird ihre Auflösung in Säuren nicht gefällt, sondern man erhält eine dunkelblaue Mischung, aus welcher sich erst beim Verdünnen Kobaltoxydulhydrat ausscheidet.

Da in der analysirten Porcellanfarbe das Verhältniß zwischen Co O und Zn O ein anderes ist, so ist es wahrscheinlich, daß ein Theil Co O im freien Zustande mit dem Fluß zusammengeschmolzen wurde, der andere Theil aber in der besprochenen Verbindung. Die Farbe besteht aus 2 Theilen Fluß, aus gleichen Theilen Sand mit Bleioxyd, und aus 1 Theil Farbe, und diese aus 42 Theilen obiger phosphorsauren Verbindung mit 8 Theilen Kobaltoxydul. (Journal f. prakt. Chemie Bd. 82, S. 58.)

Das Cöruleum

ist nach Dr. G. Bleekrode eine neue blaue Farbe für die Oel- und Aquarellmalerei, welche von dem englischen Hause G. Rowney und Komp. in den Handel gebracht wird. Diese Farbe ist hellblau, ein wenig grünlich und hat die treffliche Eigenschaft, bei Lampenlicht nicht violett zu erscheinen. Sie deckt gut, ohne körnig zu sein, und eignet sich vorzüglich, um damit das Blau des hellen Himmels zu malen.

Das Cöruleum verändert sich nicht am Sonnenlicht und auch nicht an unreiner Luft; eben so üben große Hitze und bei gewöhnlicher Temperatur die ätzenden Alkalien und die Säuren keinen Einfluß darauf aus. Es ist eine Kobaltfarbe, gehört aber nicht zu den beiden schon bekannten Gruppen. Es besteht nämlich nicht aus kieselsaurem Kobaltoxydulkali und Kobaltoxydulnatron, wie Ludwig das Smalteblau bezeichnet, und eben so wenig ist es ein Aluminat, wie das Kobaltblau von Sahn und das Kobaltultramarin von Binder, auch ist es nicht ein phosphorsaures Salz von Kobaltoxydul und Thonerde, wie das nach Thenard bereitete Kobaltblau.

Das Cöruleum ist vollkommen löslich in Salzsäure; die hellblaue Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser violettroth. Beim Verdampfen erscheint die erste Farbe wieder und bleibt auch beim vollständigen Eintrocknen. Salpetersäure löst daraus das Kobalt auf und hinterläßt einen weißen, größtentheils aus Zinnoxyd bestehenden Rückstand. Die Lösung ist grün und enthält also Spuren von Eisen und Nickel. Koncentrirte Schwefelsäure löst nichts auf; mit 4 Theilen Wasser verdünnt, zersetzt sie die Substanz theilweise. Essigsäure und Aetzkali zeigten sich in der Siedhitze ohne Einwirkung darauf.

Das Cöruleum ist hauptsächlich eine Verbindung von Kobaltoxydul und Zinnoxyd. Auch hat Berzelius ein zinnsaures Kobaltoxydul angegeben, welches er durch Zusatz von zinnsaurem Kali zu einer Kobaltlösung erhielt. Der auf diese Weise entstehende bläuliche Niederschlag wird durch Waschen hellroth und erscheint braun. Nach dem Trocknen und Erhitzen bis zum Weißglühen ist er aber hellblau.

Die Zusammensetzung des Cöruleums ist folgende:

Zinnoxyd	49,66
Kobaltoxydul	18,66
Gyps und Kieselsäure .	31,68
	100,00

Das zinnsaure Kobaltoxydul von der Formel $Sn O_2$, $Co O$ verlangt 75 $Sn O_2$ und 37, 5 $Co O$, oder 2 : 1. Das Cöruleum entspricht also der Formel 3 ($Sn O_2$, $Co O$) + $Sn O$ und ist demnach zinnsaures Kobaltoxydul, gemischt mit Zinnoxyd und Gyps.

In Mechanics Magazine (1860, S. 304) ist erwähnt, daß im Handel auch eine Nachahmung des Cöruleums vorkommt, welche aus einem Gemisch von französischem Ultramarin mit ein wenig Neapelgelb und Bleiweiß besteht. (Rep. de chim. appl. Januar 1861, S. 13.)

Sechstes Kapitel.

Von den grünen Farben.

Weilheim's Erlaaer Grün.

Die Lösung von 100 Theilen eines reinen Kupferoxydsalzes, wozu sich am vortheilhaftesten jene Doppelverbindung eignet, welche erhalten wird, wenn gewöhnlicher Kupfervitriol mit 30 Procent Kochsalz versetzt wird, wird in eine Kalkmilch aus 300 Theilen Wasser und 40 bis 50 Theilen reinem gebrannten Kalk eingelassen und dann die gebildete blaue Farbe mit 8—12 Theilen eines löslichen chromsauren Salzes, (am besten neutralen chromsauren Kalis) versetzt, und die gebildete Farbe mit Wasser ausgewaschen, sodann verwendet.

Die Anwendung verschiedener Kupferoxydsalze, mehr oder weniger Kalk, so wie des chromsauren Salzes, erzeugt verschiedene Nuancen der Farbe. (Polyt. Notizbl. 1858, Nr. 2.)

Fabrikation des raffinirten Grünspans mittels Kupfervitriol und essigsaurem Kalk.

Zum Zwecke der Fabrikation des neutralen (sogenannten raffinirten) Grünspans, lag es sehr nahe,

Kupfervitriol mit essigsaurem Kalk an die Stelle des früher angewendeten theuren Bleizuckers zu versetzen, doch stellten sich diesem Verfahren einige Schwierigkeiten entgegen. Beim Vermischen der Lösungen beider Körper im Verhältniß ihrer Aequivalente entsteht zwar sofort eine sehr starke Fällung von Gyps, trotz dem aber scheidet die von demselben abgezogene klare grüne Flüssigkeit beim Eindampfen noch immer eine ziemlich bedeutende Menge dieses Stoffes aus, allem Anschein nach in Folge der Bildung eines Doppelsalzes. Um nun sowohl diese Verunreinigung, als auch die großen Verluste, welche durch unvorsichtiges Eindampfen der Grünspanlösung entstehen können (bei dem ersten Versuche kam dem Verf. ein Fall vor, wo fast $\frac{1}{4}$ des gesammten Essigsäuregehaltes derselben verloren gegangen war), möglich zu vermeiden, schlug der Verf. das folgende Verfahren ein:

Man stellt zunächst eine essigsaure Kalklösung dar, indem man käufliche reine Holzessigsäure bis auf ungefähr 10 Proc. Säuregehalt verdünnt und mit zu dünnem Brei gerührtem Aetzkalk versetzt, bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, und bringt dieselbe, wenn sie sich vollkommen geklärt hat, in einer Pfanne zum Kochen. Auf der andern Seite macht man eine Lösung von möglichst eisenfreiem Kupfervitriol in seinem dreifachen Gewicht Wasser, erhitzt dieselbe bis zum Sieden und zapft sie schnell in eine große Bütte ab. Hier setzt man dann die kochende essigsaure Kalklösung so lange zu, bis eine herausgenommene Probe mit derselben keinen Niederschlag mehr giebt. Sollte man hierbei einen großen Ueberschuß von essigsaurem Kalk angewendet haben, wie man leicht durch Versetzen einer Probe mit Kupfervitriol findet, so kann man denselben durch allmäligen Zusatz dieses letztern Körpers wieder ausgleichen. Besser ist es allerdings, wenn der Gehalt der essigsauren Kalklösung genau bekannt ist, daß man die auf ein bestimmtes Gewicht Kupfervitriol nöthige Quantität abmessen kann. Zu diesem Zweck untersucht man

entweder die käufliche Holzessigsäure auf ihre Procente an Säurehydrat (das spec. Gewicht reicht hier nicht aus, da es dieselben bis zu 10 Procent zu hoch angiebt), und arbeitet dann mit gemessenen Mengen Säure und Wasser, oder man titrirt den Kalk in der fertigen Lösung mit Oxalsäure und übermangansaurem Kali.

Nachdem sich der gebildete Gyps in der Bütte fest zusammengesetzt hat, wozu durchschnittlich nur 1 — 2 Stunden erforderlich sind, bringt man die klare Lösung in eine kupferne Pfanne, fügt ein wenig Essigsäure hinzu und läßt sie hier 10 — 15 Minuten stark aufkochen. Bei dieser Operation fällt der noch zurückgehaltene Kalk als Gyps aus, während zugleich der größte Theil des dem Kupfervitriol beigemengten Eisens als basisch essigsaures Eisenoxyd sich ausscheidet. Man läßt den entstandenen Niederschlag in der Pfanne sich absetzen und zapft die helle, nun schon blaugrüne Flüssigkeit zum weitern Eindampfen ab.

Dieses nimmt man am sichersten in einer starken Bütte vor, in welcher ein gewundenes kupfernes Dampfrohr liegt, doch kann man auch eine kupferne Pfanne und freies Feuer anwenden, hat dann aber noch viel mehr darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nun nie mehr in wallendes Kochen kommt, weil sie sich dabei zu stark zersetzt, und ganz besonders, daß sich kein Grünspan in der koncentrirten Lösung ausscheidet, indem dieser sofort bei nur einmaligem Aufkochen mit einer solchen vollständig in ein graugrünes Pulver von zweifach basischem essigsauren Kupferoxyd zerfällt. Man setzt deshalb das Eindampfen nur so lange fort, bis sich eine liniendicke Krystallhaut gebildet hat, fügt dann etwas koncentrirte Essigsäure hinzu, um den beim Verdampfen stets entstehenden Verlust an diesem Körper zu ersetzen, und läßt die Flüssigkeit ½ Stunde in der bedeckten Pfanne, oder Bütte, in der sich der Grünspan, besonders wenn man zuweilen umrührt, schnell als feines Krystallmehl ausscheidet. Man läßt dieses auf Tüchern abtropfen und bringt es, entweder in Formen, oder

auch in kleinen Brocken, zum Trocknen; die saure Mutterlauge wird dem nächsten Sud vor dem Aufkochen in der Pfanne statt der Säure zugefügt.

Der beim ersten Fällen in der Bütte entstandene Hauptniederschlag von Gyps wird so lange mit heißen Quantitäten, wo möglich heißen Wassers, gewaschen, bis dieses fast farblos abläuft, wozu bei Anwendung von ungefähr jedes Mal $\frac{1}{8}$ der Quantität der ursprünglichen Grünspanlösung, ein fünf- bis sechsmaliges Auswaschen genügt; die verschiedenen Waschwasser werden am besten verwendet, indem man das erste der eindampfenden Grünspanlösung zusetzt, die beiden folgenden zum Auflösen des nächsten Kupfervitriols und die weiteren zum Ausziehen des nächsten Gypsniederschlages benutzt. Den nach dem Aufkochen in der Pfanne gebliebenen Bodensatz behandelt man erst mit wenig heißer Essigsäure, um das mit niedergefallene basisch-essigsaure Kupferoxyd wieder zu lösen, und verarbeitet ihn dann mit dem in der Bütte weiter; die hierzu verwendete Säure setzt man der Grünspanlösung, nach beendigtem Eindampfen, mit zu.

Der auf diese Weise dargestellte Grünspan bildet sehr schön grüne krystallinische Massen, welche nur so unbedeutende Verunreinigung (höchstens 2 Procent) enthalten, daß dieselben bei technischen Verwendungen nie in Betracht kommen können; dagegen ist es immer nöthig, bei seiner Auflösung dem Wasser etwas Essig zuzusetzen, da eine geringe Beimengung basischer Salze nicht zu vermeiden ist. (Wiener Gewerbeblatt.)

Ueber die Bereitung des Plessy'schen Grüns, einer neuen Chromfarbe, nach Mathieu Plessy.

Man löst 1 Theil saures chromsaures Kali in 10 Theilen kochendem Wasser und fügt 3 Liter sauren phosphorsauren Kalk und sodann 1,25 Kilogr. Farinzucker hinzu; dabei findet eine stürmische Gasentwickelung statt. Man läßt das Produkt sich absetzen, wäscht

es dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, und trocknet es. Die Ausbeute beträgt 2,5 Theile.

Diese grüne Farbe ist nicht giftig, wird vom Licht nicht zerstört, von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, und selbst von koncentrirten Säuren nur langsam aufgelöst; sie läßt sich als Anstrich-, Oel- und Druckfarbe verwenden, besitzt jedoch nur wenig Feuer. (Rep. de chim. appl. December 1862, S. 453.)

Darstellung des Vert virginal, oder Pelletier'schen Chromgrüns.

Diese schöne Chromoxydfarbe, die mittels Albumin auf Kattun befestigt wird, zeichnet sich durch eine große Unveränderlichkeit, sowie dadurch aus, daß sie auch bei künstlicher Beleuchtung ihre grüne Farbe beibehält. Man stellt sie auf folgende Weise im Großen dar: 3 Theile krystallisirte Borsäure und 1 Theil saures chromsaures Kali werden fein gepulvert und innig gemischt und alsdann mit Wasser zu einer dicken Masse angemacht. Man bringt dieselbe alsdann in einen Flammofen, in welchem man sie zur dunklen Rothgluth erhitzt. Es bilden sich borsaures Kali und borsaures Chromoxyd. Nach dem Abkühlen wird die Masse gepulvert und in kaltes Wasser gebracht, worin das borsaure Kali sich auflöst und das borsaure Chromoxyd sich zersetzt. Das Chromoxydhydrat fällt zu Boden, wird ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Es zeigt eine ungemeine schöne blaugrüne Farbe und wird sehr viel zu Modestoffen verwendet. (Breslauer Gewerbeblatt 1863, Nr. 4.)

Die Darstellung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd, als grüne Farbe.

Kuhlmann fand bei Versuchen über die Färbung von Steinen, daß, wenn man Kreide in einer ganz

neutralen und eisenfreien Lösung von Kupfervitriol erhitzt, dieselbe eine schöne grüne Farbe annimmt und daß dabei, sobald die Temperatur bis 60° gestiegen ist, Kohlensäure entwickelt wird. Bei der Untersuchung des so erhaltenen Produktes ergab sich, daß dasselbe ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und einem basischen schwefelsauren Kupferoxyd sei. Ein ähnliches Produkt erhält man durch Erhitzen von Kupfervitriollösung mit überschüssiger kohlensaurer Talkerde.

Die schöne grüne Farbe, welche durch die Einwirkung von Kupfervitriollösung auf Kreide, oder kohlensaure Talkerde erzeugt werden kann, dürfte zum Mahlen und Anstreichen, und in der Tapetenfabrikation vortheilhafte Verwendung finden können. Am wohlfeilsten wird sie zu erzeugen sein, wenn man die Kohlensäure zugleich verwenden kann, und aus der Schwefelsäure ein verwerthbares Salz entstehen läßt. Letzteres würde der Fall sein, wenn man Magnesia, oder Dolomit auf die Kupfervitriollösung wirken ließe. Die grüne Farbe ist zwar weniger lebhaft und schön, als das Schweinfurter Grün, hat aber mehr Beständigkeit. Sie gewinnt bei günstiger Beleuchtung an Lebhaftigkeit und ist vor allem nicht so giftig, als das Schweinfurter Grün. (Le Technologiste, März 1860, S. 194.)

Elsners Titangrün.

Diese Farbe erhält man, wie Elsner bereits im Jahre 1846 angegeben hat, aus dem in großer Menge vorkommenden Iserin, oder Titaneisen, auf folgende Art:

Der Iserin wird geschlämmt und mit seinem zwölffachen Gewicht saurem schwefelsauren Kali in einem hessischen Tiegel geschmolzen; der geschmolzene, erkaltete Rückstand wird mit Salzsäure bei 50° C. behandelt und heiß filtrirt; das Filtrat wird eingedampft, bis ein Tropfen auf einer Glasplatte erstarrt. Der in der Porcellanschale erstarrte Brei wird mit einer koncentrirten

Salmiaklösung übergossen, gut umgerührt und filtrirt; die zurückbleibende Titansäure wird mit verdünnter Salzsäure bei 50—60° C. digerirt, und die saure Lösung, nach Zusatz einer Lösung von Blutlaugensalz, rasch zum Kochen erhitzt, wodurch ein schön grüner Niederschlag entsteht, Titangrün, welches mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen werden muß; die Lösung der Titansäure muß sauer sein, denn sonst entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der durch Stehen mit verdünnter Salzsäure grün wird. Durch Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit wird der grüne Niederschlag zersetzt, er wird weiß. Das aus dem Iserin gewonnene Titangrün ist nach dem Auswaschen und vorsichtigen Trocknen (unter 100° C.) ein schön dunkelgrünes Pulver, welches als grüne unschädliche Anstreichfarbe sich verwenden läßt. (Elsners chem. technische Mittheilungen für 1859 bis 1860.)

Elsner's Zinn-Kupfergrün.

Die mit Elsner's Grün bezeichnete arsenikfreie kupferhaltige grüne Farbe, wird im Wesentlichen auf die Weise dargestellt, wie Elsner schon vor mehreren Jahren in den Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen angegeben hat. Wenn dieselbe auch nicht das feurige Grün der arsenikhaltigen grünen Farben zeigt, so sind doch die im Handel vorkommenden Nuancen zu den guten grünen Malerfarben zu zählen, und auf jeden Fall feuriger im Ton und nicht so matt, als die grünen Ultramarine.

Man stellt diese grüne Farbe dar, indem zu einer Kupfervitriollösung eine mit Leim geklärte Gelbholz-Abkochung hinzugesetzt wird; außerdem wird diese Mischung noch versetzt mit 10 bis 12 Proc. Zinnsalz (salzsaurem Zinnoxydul), und aus dem Ganzen nun durch den Zusatz eines Ueberschusses einer Kali-, oder Natronlauge, alles in Auflösung befindliche Kupfer gefällt; der Niederschlag wird vollständig ausgewaschen und ge-

trocknet, wobei die grüne Farbe einen bläulichen Ton annimmt. Gelblicher wird diese grüne Farbe, wenn eine größere Menge Gelbholz = Abkochung angewendet wird. Das Zinnkupfergrün ist zinnsaures Kupferoxyd, und besitzt einen grünen Farbenton, welcher den bekannten arsenikfreien Grünen nicht nachsteht. Unter den mitgetheilten Vorschriften zur Darstellung dieser grünen Malerfarbe sei folgende erwähnt: 125 Theile Kupfervitriol werden in Regenwasser aufgelöst, und zu dieser Lösung wird hinzugesetzt eine Lösung von 59 Theilen Zinn in Salpetersalzsäure; zu dieser gemischten Lösung wird Aetznatronlauge im Ueberschuß hinzugesetzt, wodurch ein grüner Niederschlag sich erzeugt, welcher, ausgewaschen und getrocknet, die grüne Malerfarbe darstellt.

Minder kostspielig ist nachstehendes Verfahren: 100 Theile salpetersaures Natron (Chili=Salpeter) werden mit 59 Theilen Zinn in einem hessischen Tiegel geglüht, und die erkaltete Masse in verdünnter Aetzlauge aufgelöst. Die Lösung läßt man abklären und verdünnt sie mit Wasser. Mit dieser Lösung wird eine kalte Lösung von Kupfervitriol versetzt, wodurch ein rothgelber Niederschlag entsteht, welcher aber beim Auswaschen und Trocknen eine schöne grüne Farbe annimmt.

Eine neue grüne Farbe von E. Struve.

Seit etwa 3 Jahren trifft man im Handel, in Form leichter lockerer Stücke, eine unter dem Namen „arsenikfreies Grün" bekannte Farbe, die als Surrogat des Schweinfurter Grüns dienen soll, und jetzt in ausgedehntem Maße in der Industrie Anwendung findet.

Wenn gleich nun dieses Grün auch nicht eine völlig so lebhafte Farbe, wie das Schweinfurter Grün, besitzt, ist es doch zu manchen Zwecken viel geeigneter, da es wirklich durchaus arsenikfrei ist. Dessenungeachtet ist es aber, wenn auch viel weniger giftig, als jenes, keineswegs unschädlich, wie nachstehende Angabe der Bestand=

theile ergiebt, und darf es z. B. zum Färben von Backwerk und dergl. nicht angewendet werden. Die Farbe soll übrigens dauerhaft sein und noch besser decken, als das Schweinfurter Grün.

Der Verf. hat, auf Veranlassung von Professor Wicke, in dessen Laboratorium eine quantitative Analyse dieser Farbe ausgeführt, welches folgendes Resultat ergab:

Chromsaures Bleioxyd . . .	13,65 Proc.
Basisch kohlensaures Kupferoxyd	80,24 „
Eisenoxyd	0,77 „
Kohlensaurer Kalk	2,65 „
Feuchtigkeit	2,58 „
	99,89 Proc.

(Archiv der Pharmacie Bd. 154, S. 42.)

Die Darstellung neuer Chromfarben, von Salvétat.

Diese Farben, deren Bereitung jetzt mitgetheilt werden soll, können zum Ersatz der giftigen Arsenikfarben angewendet werden.

Chromgrün. Das Chromgrün dient als Basis der mannichfachen grünen Farben, aus denen der Porcellanmaler seine Palette bildet. Man weiß, daß es theils allein, theils in Verbindung mit Thonerde und Kobaltoxydul, eine Menge Nuancen hervorbringen kann, die von Gelbgrün bis zum feinsten Laubgrün der chromatischen Tafel von Chevreul variiren. Man bereitet sie, indem man Chromoxyd, Thonerdehydrat und kohlensaures Kobaltoxydul in einer oxydirenden Atmosphäre glüht. Die Mengenverhältnisse sind natürlich, je nach der Nuance, welche man erhalten will, verschieden. Man kann auf diese Art sogar einige Arten von Blau hervorbringen. Diese sehr reichen und haltbaren grünen Farben sind bisher beim Malen und Anstreichen, beim Zeug- und Tapetendruck noch nicht angewendet worden;

ihre Einführung bei diesen Industriezweigen dürfte aber für dieselben vortheilhaft sein.

Chromoxydhydrat. Es dürfte auch Vortheile darbieten, den in der feineren Malerei unter dem Namen Smaragdgrün angewendeten prachtvollen Farbstoff im Großen zu fabriciren. Dieser schon seit längerer Zeit bekannte Farbstoff wurde von Pannetier erfunden und wird deshalb auch unter dem Namen Pannetier's Grün verkauft. Er besteht aus Chromoxydhydrat, die Bereitung wurde aber bisher geheim gehalten. Pannetier hatte sein Geheimniß seinem Präparateur Binet überlassen, welcher dasselbe ausbeutet. Der Verf. glaubte hiernach, ein Verfahren, welches er vor mehr, als einem Jahre bei Untersuchungen über die Sättigungskapacität der Borsäure bei verschiedenen Temperaturen auffand, nicht publiciren zu dürfen. Die kürzlich erfolgte Ankündigung der bevorstehenden Publikation eines ähnlichen Verfahrens veranlaßt ihn aber jetzt, seine Beobachtungen mitzutheilen.

Wenn man ein Gemenge von zweifach chromsaurem Kali und krystallisirter Borsäure vorsichtig bei Rothglühhitze kalcinirt, so erhält man eine grüne Masse, welche als ein Doppelsalz von chromsaurem Chromoxyd und borsaurem Kali angesehen werden kann. Die Mengenverhältnisse, welche am sichersten die reine Substanz zu geben scheinen, entsprechen folgender Formel: $8(BoO_3, 3HO) + KO, 2CrO_3 = Cr_2O_3, 6BoO_3 + KO, 2BO_3 + 24HO + O_3$. Es entweichen Sauerstoff und Wasserdampf.

In Berührung mit Wasser wird dieses borsaure Salz zersetzt, es löst sich Borsäure und borsaures Kali auf, und die grüne Masse, welche ungelöst bleibt, ist das Chromoxydhydrat, dessen Zusammensetzung der Formel $Cr_2O_3, 2HO$ entspricht. Diese Verbindung zeigt ein eigenthümliches Verhalten, denn sie löst sich nicht in kochender Salzsäure, wenigstens wenn man nicht sehr lange kocht. Wenn man sie erhitzt, so verliert sie die grüne Farbe und wird braun, indem das Wasser ent-

weicht; dieß erfolgt schon bei einer weit unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur.

Die Zersetzung des borsauren Chromoxydkalis durch Wasser ist mit einer Modifikation der Farbe des Produktes und mit einer beträchtlichen Auflockerung verbunden; wenn man das Wasser in kleinen Antheilen darauf gießt, so wird Wärme entwickelt. Indem man Thonerde in diese Farben einführt, kann man die Nüance derselben modificiren. (Compt. rend. T. 48. S. 295.)

Auf die Darstellung des Chromoxydhydrats als grünen Farbstoff hat W. A. Gilbee in England ein Patent genommen. Offenbar ist hier dieselbe grüne Farbe gemeint, welche oben von Salvetat erwähnt worden ist. Das nach diesem Verfahren dargestellte Chromoxydhydrat wird erst bei einer der Glühhitze nahen Temperatur zersetzt und ist ein echter Farbstoff. Es unterscheidet sich durch die Schönheit seiner grünen Farbe von dem gewöhnlichen Chromoxydhydrat, und sowohl durch seine Farbe, als durch sein Verhalten in der Hitze von dem wasserfreien Chromoxyd, oder dem gewöhnlichen Chromgrün; bis zu ungefähr 341° C. erhitzt, verliert es das Wasser und schwärzt sich. Es wird durch Einwirkung der Luft, oder des Lichtes, sowie durch chemische Agentien, mit Ausnahme koncentrirter kochender Säuren, nicht verändert und kann beliebig mit andern Farbstoffen vermischt werden. Man kann es auf zweierlei Art darstellen, wie nachstehend beschrieben ist.

Erste Methode. Man erhitzt auf dem Herde eines Flammofens bei dunkler Rothgluth eine Mischung von 1 Th. zweifachchromsaurem Kali und 3 Th. gereinigter Borsäure, welche mit so viel Wasser, daß sie einen dicken Teig bildet, befeuchtet wird. Die Dunkelrothglühhitze darf hierbei nicht überschritten werden, denn sonst würde die Mischung vollständig schmelzen, statt als poröse Masse zurückzubleiben, und das Oxyd würde in den wasserfreien Zustand übergehen. Wenn die Masse hinreichend lange erhitzt worden ist, zieht

man sie aus dem Ofen heraus, wirft sie im heißen Zustande in kaltes Wasser und wäscht sie nachher mit heißem Wasser, so daß das entstandene borsaure Kali vollständig entfernt wird, das dabei ungelöst bleibende Chromoxydhydrat wird nachher gesammelt und getrocknet. Indem man das Wasser, welches das borsaure Kali enthält, abdampft und nachher Salzsäure hinzufügt, kann man die Borsäure größtentheils wieder gewinnen; das dabei entstandene Chlorkalium kann auch verwerthet werden.

Zweite Methode. Man nimmt statt des zweifachchromsauren Kalis ein gleiches Gewicht chromsaures Natron, welches auf die Weise erhalten wird, daß man 61 Theile neutrales chromsaures Kali und 53 Th. salpetersaures Natron in kochendem Wasser auflöst. Das neutrale chromsaure Kali kann hier durch eine Mischung von 92 Theilen zweifachchromsaurem Kali und 89 Th. kohlensaurem Natron ersetzt werden, indem man die Quantität des salpetersauren Natrons unverändert läßt. In beiden Fällen scheidet sich aus der mit der angemessenen Menge kochenden Wassers bereiteten Lösung beim Erkalten eine große Menge Salpeter aus, welcher abgesondert und verwerthet wird. Die vom abgeschiedenen Salpeter getrennte Flüssigkeit enthält das chromsaure Natron; man läßt dasselbe entweder daraus krystallisiren, oder man dampft, da dieses Salz nur schwierig krystallisirt, die Flüssigkeit, aus welcher der Salpeter möglichst abgeschieden ist, zur Trockne ab. Die zuletzt angegebene Darstellungsweise des chromsauren Natrons liefert aus den angeführten Mengen doppelt so viel dieses Salzes, als das erstere Verfahren. Das auf die eine, oder andere Art erhaltene chromsaure Natron wird nachher in gleicher Art, wie es im Vorstehenden für zweifachchromsaures Kali beschrieben ist, mit Borsäure erhitzt und weiter behandelt, indem man, wie es scheint, von der Borsäure ebenfalls 3 Th. auf 1 Th. borsaures Natron verwendet. Das Wasser mit welchem man das Chromoxydhydrat ausgelaugt und gewaschen

hat, enthält in diesem Falle Borax, welcher durch Abdampfen daraus gewonnen wird und aus welchem man mittels Salzsäure wieder Borsäure für eine folgende Operation darstellen kann. Das mit chromsaurem Natron dargestellte Chromoxydhydrat bildet ein Grün von hellerer Nüance, als das mit zweifachchromsaurem Kali erzeugte. Noch hellere Sorten von Grün kann man dadurch darstellen, daß man der Mischung von Borsäure und zweifachchromsaurem Kali vor dem Kalciniren im Flammofen Thonerde, Talkerde, oder künstlichen schwefelsauren Baryt zusetzt. Bei der Fabrikation des Chromgrün kann man auch statt des chromsauren Kalis, oder Natrons chromsauren Kalk anwenden, den man erhält, indem man fein zertheilten Chromeisenstein mit Kalk bei Zutritt der Luft glüht. (Rep. of pat. inv. April 1859. S. 312.)

Darstellung eines Chromoxyds von schöner grüner Farbe, nach J. Arnaudon.

Man nimmt 128 Theile krystallisirtes neutrales, phosphorsaures Ammoniak und 149 Theile zweifachchromsaures Kali. Man vermischt diese Salze innig, entweder in Form von Pulver, oder besser, indem man sie zusammen in wenig warmem Wasser auflöst und die Flüssigkeit bis zur dicklichen Konsistenz abdampft, so daß sie beim Erkalten erstarrt. Man bringt die so erhaltene, in kleine Stücke zertheilte Masse in eine Schale und erhitzt sie darin auf 170 — 180°. Wenn diese Temperatur erreicht ist, erweicht die Masse sich, wird dann wieder teigig, bläht sich plötzlich auf und verändert die Farbe unter Entwickelung von Wasserdampf und etwas Ammoniak, welches der Reaktion entgeht. Man fährt mit dem Erhitzen noch etwa eine halbe Stunde lang fort, indem man die Temperatur nicht über 200° steigert, weil dann die grüne Farbe verschwinden und eine braune Farbe zum Vorschein kommen

würde. Indem man, nachdem die Masse grün geworden ist, zu dem geeigneten Zeitpunkte mit dem Erhitzen aufhört und die Masse nachher mit heißem Wasser behandelt, um alle löslichen Theile zu entfernen, erhält man ein sehr fein zertheiltes Chromoxyd von schöner grüner Farbe. Wenn dasselbe bei 160° getrocknet und dann in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt wird, giebt es Wasser ab, schwärzt sich nicht, wie das Bioxyd von Guignet und Salvetat, verändert aber die Farbe. Es ist dann in der Wärme violettroth, wird beim Erkalten grau und ist nach dem vollständigen Erkalten grün. Dieses Grün ist aber von anderer Nüance, als die grüne Farbe des Pulvers vor dem Erhitzen. Der Verf. bemerkt, daß man nach diesem Verfahren bei geeigneter Vorsicht ein wasserfreies Chromoxyd erhalten könne, welches bezüglich der Schönheit seiner Farbe dem Schweinfurter Grün kaum nachstehe, führt aber andererseits an, daß das Produkt nach der Formel $Cr_2 O_3$, HO zusammengesetzt sei und außerdem etwas Phosphorsäure enthalte, wonach es wieder scheint, daß das ursprünglich erhaltene Chromoxydhydrat die schön grüne Farbe besitzt. Dieses Chromgrün zeigt auch bei künstlicher Beleuchtung dieselbe schöne grüne Farbe und widersteht den Säuren und Alkalien, gleich wie es selbstverständlich auch von Schwefelwasserstoff nicht afficirt wird. Es kann nicht blos zum Mahlen und Anstreichen, sondern auch beim Zeugdruck, indem man es durch Eiweiß, oder Oelfirniß auf dem Zeuge befestigt, mit Vortheil angewendet werden. (Le Technologiste. Juli 1859. S. 522.)

Siebentes Kapitel.

Von den schwarzen Farben.

Bereitung schwarzer Kreide und chinesischer Tusche; vom Apotheker Behrens in Chateau d'Oex.

Gewöhnlicher leichter Kienruß (vegetabilischen Ursprungs) wird in einen starken leinenen Sack gefüllt. Man schließt die Oeffnung und drückt mit beiden Händen, um das Volumen zu vermindern; man füllt von Neuem auf und das so oft, bis man nichts mehr in den Sack hineinbringen kann; dann bindet man zu. Darauf preßt man den Sack sehr langsam, damit er nicht platzt, und fährt mit dem Pressen fort, bis die Presse nicht mehr arbeiten will. Dann schneidet man den Sack vom Kuchen weg, erhitzt die eisernen Preßbacken (aber nicht bis zum Glühen) und preßt von Neuem den Kuchen zwischen diesen Platten, bis die Schraube sich nicht mehr rühren läßt.

Der herausgenommene Kuchen nimmt bei jeder streichenden Berührung, wie Schneiden, Sägen, Reiben mit den Fingern, einen metallischen, durchaus graphitähnlichen Glanz an, klingt beim Fallenlassen und läßt sich mit einer feinen Säge in hübsche solide Stückchen zertheilen. Diese Griffel werden nun in einen kleinen eisernen Kochtopf gelegt, mit Kohlenstaub bedeckt, ein Deckel darauf gesetzt und geglüht, bis kein Rauch mehr entweicht. Nach dem Erkalten werden sie herausgenommen, mit einem Messer sauber geschabt und dann mit einem Polirstahle glänzend gemacht. Sie sehen dann sehr hübsch aus, als wenn sie broncirt wären. Das ist die schönste schwarze Kreide, deren der Verf. sich jemals bedient hat.

Ein zweiter Versuch hat demselben gelehrt, daß, wenn das Saubermachen und Poliren vor dem Glühen geschieht, die Stifte bedeutend glänzender erscheinen, so daß man meinen sollte, es wären polirte Eisenstäbe. Das Glühen ist nöthig, um die harzigen, oder fetten Materien zu zerstören, welche das Anhaften am Papiere verringern und auch das Auslöschen mit Kautschuk erschweren, so wie auch, um die Masse solider zu machen und einen feineren, netteren Strich zu erzielen.

Wollte man den Kienruß zuvor glühen und dann das Pressen versuchen, so würde man sich vergeblich bemühen; der Verf. hat wenigstens mit seiner Presse geglühtem Kienruß keine Kohärenz geben können, wenn gleich sein Volumen vermindert wurde.

Um nun sogenannte chinesische Tusche zu bereiten, hat der Verfasser geglühten Kienruß mit Katechu-Tinktur zu einem Brei von Muskonsistenz recht fleißig durchgearbeitet und dann einige Tropfen Moschus-Tinktur zugesetzt. Dann dampfte er bei gelinder Wärme und bei stetem Umrühren ab, bis eine kittähnliche Masse entstanden war. Diese Masse formte er zu einem flachen viereckigen Kuchen, umgab densel-

ben mit Leinen und preßte ihn anfänglich zwischen kalten und endlich zwischen mäßig erhitzten eisernen Platten so stark, wie möglich. Das Produkt reibt sich nett mit Wasser ab, dickere Pinselstriche sind schön metallisch glänzend, und es scheint dem Verfasser überhaupt, daß diese Tusche einem Chinesen keine Schande machen würde, wenn gleich es eine Waadtländer Kontrefaçon ist. (Schweizerische Zeitschrift für Pharmacie 1858. Seite 57.)

Zweite Abtheilung.

Von den Lackfarben und den Farbstoffen aus Harnsäure und aus Steinkohlentheer,

welche in der neuesten Zeit zum Färben und Drucken der Gewebe benutzt werden.

Gelbe Farbe aus Katechu.

Behandelt man pulverisirtes Katechu mit Salpetersäure bei einer Temperatur von 36° R. so lange, bis keine salpetrige Säure mehr entweicht, so erhält man ein gelbes Produkt, welches ganz die Eigenschaften der Pikrinsäure hat, jedoch in der Kälte bedeutend löslicher in Wasser ist, als jene. Seide und Wolle lassen sich in der Kälte sehr leicht mit einer solchen wässerigen Auflösung färben. Seide färbt sich augenblicklich, während Wolle einer etwas längeren Zeit bedarf. Um dieses gelbe Produkt herzustellen, wendet man am besten braunes Katechu an. Es ist gleichgültig, ob man die Salpetersäure auf das pulverisirte Katechu schüttet, oder umgekehrt das Katechu in die Salpetersäure einträgt. (Deutsche Musterzeitung 1859. Nr. 10.)

Das Purée, von Dr. Rudolph Wagner in Würzburg.

Die unter dem Namen Purée aus Ostindien und China eingeführte gelbe Substanz besteht nach Erdmann und Stenhouse wesentlich aus der Magnesiaverbindung einer eigenthümlichen organischen Säure, Euxanthinsäre genannt. Das gereinigte Purée, ein

schönes gelbes Pulver, kommt seit etwa 14 Jahren schon als Jaune indien, oder Indian Yellow in dem Handel vor und wird in der Oelmalerei dem chromsauren Blei- und Zinkoxyd, sowie dem Königsgelb (durch Fällen erhaltenen Schwefelarsenik), ja selbst dem Schwefelkadmium öfters vorgezogen. Das in Paris dargestellte Jaune indien scheint indessen nicht durch Reinigen des rohen Farbstoffs, durch Auskochen mit Wasser rc. erhalten, sondern mit Hülfe der reinen Säure, der Euxanthinsäure, dargestellt worden zu sein, auch ergab sich bei der Analyse einer Pariser Probe, daß die unorganische Substanz nicht allein aus Magnesia, sondern aus Magnesia und Thonerde bestehe. 0,530 Grm. des bei 100° C. getrockneten Euxanthingelbs hinterließen nach dem Verbrennen einen grauweißen Rückstand von 0,253 Grm. Gewicht.

In 100 Th. besteht demnach dieser Körper aus:

Organischer Substanz und Wasser . . .	52,3
Unorganischen Bestandtheilen	47,7
	100,0.

Daß die organische Substanz Euxanthinsäure war, davon überzeugte man sich durch Kochen der gelben Farbe mit Salzsäure, wobei vollständige Lösung stattfand; beim Erkalten schieden sich blaßgelbliche Nadeln aus, welche die Reaktion der Euxanthinsäure zeigten, beim Erhitzen schmolzen und ein krystallinisches Sublimat (Euxanthon) gaben.

Der Glührückstand bestand aus:

Thonerde . . .	0,182	= 72
Magnesia . . .	0,070	= 28
	0,252	= 100.

Diese Zusammensetzung entspricht fast ganz genau der des Spinells (Al_2O_3, MgO) und giebt das Mittel an die Hand, das Euxanthingelb herzustellen. Es ist durch Habich's Untersuchungen bekannt, daß, wenn mam ein Magnesiasalz mit einem Thonerdesalz mengt,

so daß auf 1 Aeq. Magnesia 1 Aeq. Thonerde kommt, und so viel Salmiak hinzugefügt, daß dadurch die Magnesia vor dem Fällen durch Ammoniak geschützt sein müßte, auf Zusatz von Ammoniak die sich niederschlagende Thonerde die Magnesia mit sich niederreißt, einen künstlichen gewässerten Spinell bildend. Der Verf. fand nun, daß die Thonerdeverbindung eben so, wie reine Thonerde, die Eigenschaft besitzt, mit Farbstoffen Verbindungen einzugehen und Lacke zu bilden, die sich durch große Lockerheit auszeichnen.

Man kann demnach Euxanthingelb auf folgende Weise erhalten.

Man löst 45 Grm. Kalialaun,
13 „ Bittersalz und
6 „ Salmiak
in 250 „ Wasser.

Auf der andern Seite löst man einige Gramme Euxanthinsäure in verdünntem Ammoniak, mischt diese Lösung mit der ersten und fällt nun das Gemisch in der Kälte mit Ammoniak, wobei jeder Ueberschuß an Ammoniak zu vermeiden ist. Der sich sofort bildende ziemlich voluminöse gelbe Niederschlag wird ausgewaschen, ausgepreßt und getrocknet. Der so erhaltene Niederschlag kam jedoch an Schönheit der Farbe dem Pariser Präparat nicht gleich.

Das Magnesiaaluminat scheint in der Färberei als neues Beizmittel alle Beachtung zu verdienen. Der Verf. erhielt eine ächte und schön gelbe Farbe, als er Baumwollenzeug mit einer Mischung von essigsaurer Thonerde und essigsaurer Magnesia *) beizte und dann mit Euxanthinsäure ausfärbte. In Verbindung mit einer Indigküpe läßt sich auf diese Weise ein Grün herstellen, welches dem durch Mischen von Indigkarmin und Pikrinsäure erhaltenen nicht nachsteht. Da die neue Beize nach der Formel des Spinells $Al_2\ O_3,\ Mg\,O$

*) Diese Mischung läßt sich auch aus dem Magnesiaalaun durch dessen Zersetzung mittels essigsauren Baryts darstellen.

zusammengesetzt ist, so schlägt der Verf. für sie den Namen Spinellbeize vor.

Zinkoxyd verhält sich gegen Thonerde der Magnesia ähnlich, und es lassen sich Zinkoxydaluminate darstellen, welche ebenfalls in die Färberei eingeführt zu werden verdienen. Der Verf. erhielt nicht ungenügende Resultate, als er in dem oben erwähnten Euxanthingelb die Magnesia durch Zinkoxyd zu ersetzen versuchte. Die der Spinellbeize entsprechende Zinkbeize würde konsequenter Weise den Namen Gahnitbeize (nach dem Mineral Gahnit, $Al_2\ O_3\ Zn\ O$) erhalten. (Verhandl. der Würzburger phys. medic. Gesellschaft Bd. 10. S. 25.)

Verfahren zur Darstellung feiner Extrakte, Farbebäder und Lackfarben aus Krapp, worauf William Clark in England am 22. Dec. 1860 ein Patent erhalten hat.

Krapp in ganzen Wurzeln, oder gemahlen wird mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, welcher, je nach dem Gehalte des Krapps an Alkalien und Erden, ein wenig Salzsäure oder Schwefelsäure zugefügt ist, behandelt. Statt schwefliger Säure kann man auch eine wässerige Lösung irgend eines andern Körpers, der die Gährung des Krapps bei der Behandlung mit Wasser, durch welche der Farbstoff unlöslich wird, zu verhindern vermag, wie Holzessig, arsenige Säure, Kreosot, anwenden, die schweflige Säure verdient aber den Vorzug. Nachdem der Krapp mehrere Stunden lang mit der Lösung der schwefligen Säure in Berührung gewesen ist, wird er stark ausgepreßt, wobei man eine klare gelbe, oder orangefarbene Flüssigkeit erhält. Der ausgepreßte Krapp wird wiederholt mit wässeriger schwefliger Säure behandelt, so lange, als die dadurch gewonnene Flüssigkeit noch erheblich Farbstoff enthält. Schwache benutzt man, um frische Portionen von Krapp auszuziehen.

Die starken schwefligsauren Lösungen können direkt zur Erzeugung von Dampffarben auf Geweben verwendet werden, indem man sie entweder auf das vorher mordancirte Gewebe druckt, oder sie vor dem Drucken mit Mordant vermischt. Die schwächeren Lösungen werden entweder zum Färben, namentlich von Wolle, oder Baumwolle, oder zur Bereitung von Lackfarben durch Niederschlagen mit den betreffenden Salzen, oder in folgender Art zur Darstellung von reinen Farbstoffen verwendet.

Der kalten schwefligsauren Lösung fügt man 2—3 Proc., oder mehr einer starken Säure, z. B. Salzsäure, oder Schwefelsäure, hinzu. Nach kurzer Zeit, und namentlich beim Erhitzen auf 140° F. (60° C.) setzt die Lösung einen rothen Farbstoff ab, den der Patentträger rothes Krappextrakt, oder Purpurin nennt. Dieser Farbstoff wird auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen; er kann getrocknet, oder im teigartigen Zustande gelassen werden. Er löst sich mit schöner karminrother Farbe in Ammoniak und kann sowohl zum Färben und Drucken, als auch zur Darstellung von lebhaft und rein gefärbten Lackfarben benutzt werden. Wird die Flüssigkeit, aus welcher das Purpurin sich abgeschieden hat, zum Kochen erhitzt und einige Zeit darin erhalten, so scheidet sich ein grünlichschwarzes Pulver daraus ab, welches viel Alizarin enthält und deshalb grünes Alizarin, oder grünes Krappextrakt genannt wird. Dieser Körper kann direkt zum Färben und Drucken, oder zur Darstellung von Lackfarben benutzt werden, oder man kann ihn behufs Auflösung und Reindarstellung des Alizarins mit Holzgeist, Alkohol ꝛc. behandeln, oder das Alizarin daraus absublimiren. Die Flüssigkeit, aus welcher das grüne Alizarin sich abgeschieden hat, wird zur Darstellung von Garancin benutzt, indem man frischen, oder bereits mit Wasser ausgezogenen Krapp, oder den Rückstand vor der vorerwähnten Handlung mit schwefliger Säure mit derselben kocht. Man kann diese Flüssigkeit auch mit Kalk neutralisiren und

dann der Gährung und nachher einer Destillation unterwerfen, um aus dem Zucker des Krapps Alkohol zu gewinnen.

Der mit schwefliger Säure ausgezogene Krapp kann entweder ohne weiteres, oder nach Vermischung mit ein wenig Kalk, oder kohlensaurem Alkali getrocknet und dann als eine besondere Art von Krappblumen in der Färberei verwendet werden. Man kann ihn auch vor dem Pressen und Trocknen mit kaltem, oder heißem Wasser auswaschen und aus der dabei erhaltenen Flüssigkeit reine Lackfarbe darstellen. Am besten vermischt man diese Flüssigkeit mit Kalkmilch, wodurch ein purpurfarbener Kalklack niedergeschlagen wird, der sich leicht auf einem Filter sammeln läßt. Dieser Kalklack liefert durch Zersetzung mit Thonerde-, Eisen- oder Zinnsalze ausgezeichnete Lösungen zur Zubereitung von Farben für die Druckerei. Man kann den Kalklack auch mit Salzsäure kochen, wobei unlösliches gelbes Alizarin entsteht, welches nach dem Waschen mit Wasser zum Färben, oder zur Darstellung reiner Lacke, oder Dampffarben benutzt werden kann.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist verschiedener Modifikationen fähig. Wenn z. B. die Bildung des grünen Alizarins vermieden werden soll, führt man die Operation in folgender Art aus: Nachdem man das rothe Krappextrakt, oder Purpurin aus der schwefligsauren Lösung durch einige Procente Salzsäure niedergeschlagen hat, wird die von demselben abgeschiedene Flüssigkeit nicht gekocht, sondern unmittelbar mit erdigen, oder metallischen Oxyden, oder Salzen (mehr, oder weniger mit Alkalien neutralisirt) vermischt, so daß der Farbstoff als Lack niedergeschlagen wird. Benutzt man das zur Kalkmilch, so erhält man einen tief gefärbten Kalklack, welcher nach dem Waschen durch Kochen mit Salzsäure unlösliches gelbes Alizarin liefert. (Rep. of Patent Inv. Okt. 1861. S. 309.)

Darstellung eines Purpurlacks aus Krapp, oder Garancin, von Dr. Jos. Khittel, Chemiker und Colorist in Prag.

An Methoden und Recepten, Lacke aus Krapp, Garancin, Alizarin etc. zu bereiten, fehlt es nicht, und doch wird man nicht im Stande sein, nach einer dieser Anleitungen ein Präparat zu erhalten, welches allen Anforderungen gänzlich entspricht, indem sich bei den Meisten derselben Fehlerquellen nachweisen lassen, die störend auf die Güte des erhaltenen Produkts einwirken und den Werth desselben verringern. Der Verf. hat eine ganze Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt und ganz befriedigende Resultate erhalten, die hier mitgetheilt werden.

Als erster Anhaltspunkt bei der Bereitung eines Lacks muß jedes direkte Kochen des Krapps, oder einer seiner Lösungen unterlassen werden, indem sich sonst Zersetzungsprodukte bilden und die Lacke, selbst bei der vorsichtigsten Bereitung, eine matte und wenig feurige Farbe haben. Viel kommt es auch auf die vorbereitende Handlung des Rohmaterials (des Krapps, oder Garancins) an, um die extraktiven Stoffe, so wie den störenden gelben Farbstoff möglichst zu entfernen. Als Lösungsmittel des Farbstoffs bedient man sich mit Recht im Allgemeinen des Alauns, nur muß die Alaunlösung heiß mit dem Krapp, oder Garancin zusammengebracht, darf aber unter keiner Bedingung mit demselben gekocht werden. Der Verf. hat dieselbe Sorte Garancin das eine Mal mit heißer Alaunlösung übergossen, das andere Mal mit einer Alaunlösung direct gekocht und jedes Mal nach dem Kochen einen Lack erhalten, welcher dem nach der ersten Behandlung erhaltenen in jeder Beziehung bedeutend nachstand. Ein zweiter Fehler ist die Anwendung einer zu großen Menge von Alaun. Da die ganze Bildung eines Lacks auf der Ausscheidung der Thonerde aus der alaunhaltigen Lösung, auf

welche Art immer bewirkt, beruht, so wird natürlich der Lack immer matter und minder feurig erscheinen, je mehr man Thonerde in die Lösung bringt. Das beste Verhältniß ist, soviel Alaun zu nehmen, als man Krapp, oder Garancin genommen hat. Die Anwendung von Soda, Pottasche, oder Alkalien überhaupt, wodurch die Thonerde als Hydrat gefällt wird, verwirft der Verf. gänzlich; man wird nie nach dieser Methode einen ordentlichen Lack zu Stande bringen, da das Alkali schon an und für sich auf den Farbstoff verändernd wirkt und den Lacken immer einen Stich ins Violette ertheilt.

Persoz hat einen schönen Lack erhalten, indem er die Alaunlösung mit Bleizuckerlösung versetzte, filtrirte und die klare Lösung kochte. Dieses Verfahren hat der Verf. als das beste erkannt, und man kann nach demselben sowohl in der Qualität, als in der Quantität, so bald man nur genau arbeitet, ein sehr befriedigendes Resultat erhalten. Der Verf. hat das Verfahren von Persoz folgendermaßen modificirt:

Wegen des Verhaltens der rothen Farbstoffe des Krapps (des Rubiacins und Alizarins nach Higgin), sich in der Kälte in schwefelsauren Alkalien wenig, oder gar nicht zu lösen, hat der Verf. eine Behandlung mit krystallisirtem schwefelsaurem Kali, oder Natron praktisch gefunden, das Garancin ꝛc. vor der weitern Behandlung zu reinigen. Das Garancin wird mit einer gewissen Menge glaubersalzhaltigen Wassers kalt angerührt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Folgendes Verhältniß erwies sich als geeignet:

1 Pfd. Garancin,
1 „ krystallisirtes Glaubersalz, und
12 Maß Wasser.

Das Glaubersalz wird vorher in wenig Wasser aufgelöst. Nach zwölfstündigem Stehen wird das so behandelte Garanzin kolirt, ausgepreßt, wieder in reinem kalten Wasser vertheilt, kolirt und ausgepreßt, welches Waschen mit reinem Wasser so lange wiederholt wird,

bis alles Glaubersalz wieder entfernt ist, d. h. bis das Waschwasser in einer Bleizuckerlösung keine merkliche Trübung mehr erzeugt. Eine der Menge des angewendeten Garancins entsprechende Quantität Alaun wird in dem zehn- bis zwölffachen Gewicht Wasser kochend aufgelöst, nachdem die Lösung aufgekocht hat, das Feuer eingestellt und das gewaschene Garancin der siedend heißen Alaunlösung zugesetzt; nach Zusatz des Garancins darf nicht mehr gekocht werden. Man würde also das Verhältniß von 1 Pfd. Alaun und 6 Maß Wasser auf 1 Pfd. Garancin anzuwenden haben. Nach 15—20 Minuten langem Stehen wird die Lösung kolirt und der Garancinrückstand mit heißem Wasser gewaschen; ist die Temperatur des alaunhaltigen Farbeextrakts auf 45—40° R. gesunken, so wird die Lösung mit einer der Menge des Alauns gleichen Menge Bleizuckers versetzt und so lange gerührt, bis aller Bleizucker gelöst und vollständig in schwefelsaures Blei verwandelt ist. Man darf die alaunhaltige Farbstofflösung nicht erkalten lassen, da sich sonst Farbstoff ausscheiden könnte. Die tief roth gefärbte Flüssigkeit kann durch Absetzenlassen und Dekantiren leicht von den schweren Blei-Niederschlägen getrennt werden. Da der Blei-Niederschlag immer Spuren von Farbstoff enthält, so wie auch immer etwas essigsaure Thonerde zurückbehält, so kann derselbe mit heißem Wasser gewaschen werden und die Flüssigkeit bei der nächsten Lackbereitung anstatt des Wassers zum Auflösen des Alauns Verwendung finden.

Man würde also per Pfd. Garancin gebrauchen:

1 Pfd. Alaun,
1 „ Bleizucker, und
6 Maß Wasser.

Den gewaschenen Garancin-Rückstand kann man noch einer zweiten gleichen Behandlung unterwerfen, nur muß man die Mengenverhältnisse etwas modificiren, und zwar per Pfd. Garancin-Rückstand:

¾ Pfd. Alaun,
¾ „ Bleizucker, und
5 Maß Wasser

anwenden.

Sollte der Garancin-Rückstand nach der zweiten Behandlung noch so viel Farbstoff enthalten (je nach der Güte des Materials), daß sich noch eine dritte Behandlung lohnen würde, so müßte man wieder in dem Mengenverhältniß herunter gehen und zwar per Pfund zwei Mal extrahirten Garancins,

½ Pfd. Alaun,
½ „ Bleizucker und
4 Maß Wasser

nehmen.

Wird die von dem Bleiniederschlage erhaltene tief rothe Lösung einige Zeit bis zum Sieden erhitzt, welches man so lange fortsetzt, bis sich ein purpurrother Niederschlag ausgeschieden hat, jedes Kochen aber streng vermieden, so erhält man nach dem Erkalten einen Lack, wie ihn der Verf. nach keiner andern Methode in Bezug der Intensität und des Feuers der Farbe darzustellen im Stande war. Da nach dem Digeriren in der überschüssigen Essigsäure noch etwas Thonerde mit Farbstoff gelöst bleibt, so theile man die klare Flüssigkeit in zwei gleiche Theile und versetze den einen Theil so lange tropfenweise mit kohlensaurer Ammoniaklösung, bis sich eine nur schwache Trübung bildet (der Zusatz darf aber nicht so lange geschehen, daß ein förmlicher Niederschlag entsteht), vereinige beide Theile und digerire wieder, bis sich ein Lack ausgeschieden hat. Man erhält sonach eine zweite Sorte Lack, welche dem ersten Präparat wenig an Feuer nachsteht.

Beide Lacke lassen sich leicht auf einen Filter sammeln und waschen und müssen nur in ganz schwacher Wärme getrocknet werden. Ueberschüssige Kalilauge löst den noch feuchten Lack mit röthlich violetter Farbe auf, koncentrirte Essigsäure löst den noch feuchten Lack leicht

auf. Auf Platinblech geglüht, verbrennt er, mit Hinterlassung einer weißen Asche (Thonerde). (Polyt. Centralbl. 1859. S. 81.)

Darstellung einer rothen Farbe aus Sandelholz von Dussauce.

Nach dem genannten Verf. kann man aus Sandelholz in folgender Art eine schön rothe, gegen Licht und Luft sehr beständige Farbe darstellen. Man zieht das gemahlene Sandelholz bis zur Erschöpfung mit Alkohol aus und fügt dem alkoholischen Auszuge Bleioxydhydrat im Ueberschuß hinzu. Der Niederschlag, in welchem nachher der Farbstoff in Verbindung mit Bleioxyd sich befindet, wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Dann löst man ihn in Essigsäure und vermischt diese Lösung mit überschüssigem Wasser, wodurch der Farbstoff, da er in Wasser unlöslich ist, sich niederschlägt, während essigsaures Bleioxyd gelöst bleibt. Der Niederschlag, welcher nach Dussauce reines Santalin ist, wird ausgewaschen und getrocknet, worauf er die beabsichtigte rothe Farbe darstellt. (Chemical News vom 6. April 1861.)

Neues Verfahren bei der Bereitung des Garancins. Von Simon Pincoffs, Chemiker in Manchester.

Man bringt zu Krapp, welcher vorher gewaschen wurde, eine Seifenauflösung, deren Gehalt an Seife ungefähr 10 Procent vom Gewicht des noch nicht gewaschenen Krapps beträgt. Nachdem man die Mischung 10—15 Minuten lang gut umgerührt hat, erhitzt man sie in beiläufig 1 Stunde bis 180° F. (82° C.) Man läßt sie darauf erkalten und fügt sodann allmälig unter Umrühren Salzsäure hinzu, bis die Masse sauer rea-

girt. Man verdünnt sie nachher mit Wasser, läßt sie absetzen, zapft die Flüssigkeit möglichst von dem Bodensatz ab, fügt diesem wieder Wasser hinzu, erhitzt die Masse wieder bis 180° F., läßt erkalten und zieht wiederum eine Portion Flüssigkeit ab. Nach dieser Behandlung verarbeitet man die Krappmasse in der gewöhnlichen Manier zu Garancin. Das nach diesem Verfahren dargestellte Garancin soll vor dem nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten wesentliche Vorzüge haben, insbesondere, namentlich mit Thonerdebeize, schönere und haltbarere Farben liefern. (Rep. of pat. inv. März 1858, S. 204.)

Badisch-Roth, ein Farbstoff aus den Stengeln des Zuckersorgho gewonnen.

Es ist schon längere Zeit bekannt, daß die Pflanze Sorghum saccharatum (Zuckermoorhirse) und deren Verwandte einen rothen Farbstoff enthalten; daß aber aus der ganzen Pflanze, und namentlich aus dem von Saft befreiten Stengel dieser schöne karminrothe Farbstoff gewonnen werden kann, ist die Erfindung des Verf., welcher nach vorgängiger Prüfung derselben Patente dafür im Großherzogthum Baden, in den k. k. österreichischen Staaten 2c. erhielt und im Folgenden eine kurze Beschreibung seines Verfahrens und der Eigenschaften des neuen Stoffes giebt, dessen Darstellung besonders da mit großem Vortheil wird geschehen können, wo schon Etablissements zur Verarbeitung des Sorgho auf Zucker oder Spiritus bestehen, da derselbe, unter gewissen Umständen, noch aus den Abfällen gewonnen werden kann.

Im Wesentlichen geht der Verf. auf folgende Weise zu Werke. Die entblätterten Stengel des Sorgho, welcher nicht vollständig reif zu sein braucht, werden mittels einer starken Rappe gerappt und ausgepreßt; oder aber man läßt die Stengel durch ein System von Walzen gehen, um den Saft, welcher Zucker, oder Branntwein

giebt, so vollständig als möglich zu gewinnen. Jede Preßrückstände, oder die auf letztere Art entsafteten Stengel werden unter Dach auf regelmäßige einige Fuß hohe Haufen gesetzt und deren schnell eintretende Gährung durch stärkeren, oder verminderten Luftzutritt, auch wohl Umarbeiten so geleitet, daß keine zu starke Erhitzung, und in Folge dessen Faulgährung, eintritt. Wenn der Gährungsproceß gut verlief, so ist die Masse in circa 14 Tagen durch und durch roth bis rothbraun geworden. Es ist nun Zeit, die Gährung der Stengel durch Trocknen zu unterbrechen. Nach vollständigem Trocknen werden sie auf einer Mühle gemahlen, oder sonst zerkleinert, was zur Extraktion des Farbstoffes erforderlich ist.

Um nun aus diesem Material den Farbstoff darzustellen, übergießt man dasselbe mit kaltem Flußwasser und läßt es 12 Stunden stehen. Es löst sich nur wenig Pigment von trüber Färbung. Die so gewaschene und ausgepreßte Masse wird mit kaustischer Natron-, oder Kalilauge von geringem spec. Gewicht so lange behandelt, bis nichts mehr aufgelöst wird. Ist die Lösung hierauf mit Schwefelsäure sorgfältigst neutralisirt, so scheidet sich nach wenigen Minuten der Farbstoff in rothen Flocken als Niederschlag aus, welcher mit Flußwasser auszuwaschen ist, dann auf einem Filter gesammelt und zur Aufbewahrung getrocknet wird.

Der so fast rein erhaltene Farbstoff löst sich leicht in Weingeist (wahrscheinlich auch in Holzgeist), alkalischen Laugen, in verdünnten Säuren ꝛc., und bedient man sich zum Rothfärben und Bedrucken der Seide und Wolle der gewöhnlichen Zinnbeizen. Der Verf. hat die damit erzeugten Farben sehr haltbar gefunden, indem sie weder durch Sonnenlicht, noch beim Waschen mit warmer Seifenlösung Veränderungen erlitten.

Den neuesten Nachrichten zufolge soll in China, woselbst die Sorghopflanze in größtem Maßstabe kultivirt wird, die Bereitung dieser Farbe bekannt sein und dieselbe vielfältige Anwendung finden. Es steht zu erwar-

ten, daß dieß letztere auch bei uns der Fall sein werde, und dürfte die Wichtigkeit des neuen Produktes groß genug werden, selbst wenn es nichts weiter, als eins, oder das andere der ordinären Rothhölzer zu ersetzen im Stande wäre, da ein badischer Morgen Land 20 bis 25 Ctr. trockenes Sorghofarbholz zu produciren vermag. (Allgemeiner deutscher Telegraph 1859, Nr. 22.)

Violette Farbe aus Indigo.

Weit einfacher, als das von Johnson empfohlene Verfahren, eine schöne violette, oder purpurblaue Farbe aus Indigo zu bereiten, ist die von C. Häffele in der Chemical-Gazette veröffentlichte Darstellungsweise. Nach ihm erhält man dieses Präparat, indem man aufs Feinste gepulverten Indigo mit Nordhäuser rauchender Schwefelsäure innig mengt, die Mischung einige Minuten stehen läßt, und dann in eine beträchtliche Menge Wasser einträgt. Hierbei erzeugt sich ein Niederschlag von röthlicher Farbe, welcher, nachdem er auf einem Filter gesammelt und gut ausgesüßt worden, das fragliche Präparat darstellt. Dasselbe unterscheidet sich hinsichtlich seiner Zusammensetzung, seiner Eigenschaften und der damit erzielten Farben, wesentlich von der blauen Verbindung des Indigos mit Schwefelsäure, welche im Handel unter dem Namen Indigosolution, oder Indigoextrakt bezeichnet zu werden pflegt. Der Verf. hat mit diesem Pigment auf Wolle und Seide Farben erhalten, welche die mit der gewöhnlichen Indigosolution erhaltenen an Schönheit bei weitem übertrafen, unter andern ein Blau, welches dem Berlinerblau nahe kommt, und violette Nuancen, ähnlich den mittels Blauholz und Orseille erzielten. Das genannte Präparat kommt bereits im Handel vor und wird bereits von mehreren Färbereien in der Gegend von York verwendet. (Polyt. Notizblatt 1861, Nr. 15.)

Darstellung des Alizarins und des Indigblaues, von E. Kopp in Saverne.

Nach dem Verfahren von Kopp wird aus Garancin durch Erhitzen desselben in überhitztem Wasserdampf Alizarin dargestellt, welches zwar nicht ganz rein, aber doch in der Färberei und Druckerei vorzüglich anwendbar ist. Dieses Alizarin führt den Namen Färberalizarin (Alizarine tinctoriale). Der von Kopp angewendete Apparat ist in Fig. 14 abgebildet. a ist der Dampfkessel, C der Ofen, in welchem der Dampf überhitzt wird. Letzterer strömt durch das Rohr b zum Ofen, geht durch eine in demselben liegende gußeiserne Röhre und tritt durch e wieder heraus. g und h sind Hähne, durch welche man die Quantität des Dampfes, welcher überhitzt wird, reguliren kann. Wenn der Hahn g geschlossen und der Hahn h geöffnet ist, muß aller Dampf durch die Röhre d e strömen, es wird also der ganze Dampf überhitzt und nimmt eine Temperatur von 300 bis 350° C. an. Wenn dagegen der Hahn g geöffnet und der Hahn h geschlossen ist, so erleidet der Dampf gar keine Ueberhitzung, sondern strömt direkt in die Kugel M. Wenn endlich beide Hähne halb geöffnet sind, wird die Hälfte des Dampfes übrrhitzt, während die andere Hälfte im gewöhnlichen Zustande verbleibt, und beide Portionen Dampf vermischen sich dann mit einander in der Kugel M. Diese Kugel ist von Eisen, in der Mitte durch eine siebförmige Querwand in zwei Abtheilungen getheilt, wie in der Abbildung mit punktirten Linien angedeutet ist. Diese Querwand hat den Zweck, die innige Vermischung des überhitzten und des gewöhnlichen Dampfes, indem beide durch die Löcher der Querwand hindurch gehen, zu bewirken. In der hintern Abtheilung der Kugel, in welcher die beiden Portionen bereits miteinander vermischt sind, ist ein Thermometer i angebracht, damit man die Temperatur des Dampfgemisches beobachten könne. Alle Röhren

und die Kugel M müssen mit einer dicken Schicht von einer die Wärme schlecht leitenden Substanz überzogen sein. J ist ein kupferner Cylinder, den man mit trocknem Garancin in nußgroßen Stücken, welches zwischen 2 Siebböden gebracht wird, beschickt; dieser Cylinder steht mit der Kugel M durch die mit einem Hahn versehene Röhre k in Verbindung. N ist ein zweiter, dem Cylinder J koncentrisch umgebender Cylinder, welcher durch ein mit Hahn versehenes Rohr l ebenfalls mit der Kugel M kommunicirt, and dazu dient, den Dampf auch rings um den Cylinder J cirkuliren zu lassen; der Ueberschuß dieses Dampfes entweicht durch die Röhre m. R ist ein Kühlapparat, in welchem die Produkte der Destillation durch das Rohr p aus dem Cylinder J abziehen.

Das Verfahren, bei Anwendung dieses Apparates, ist folgendes: Nachdem der Ofen zum Ueberhitzen des Dampfes auf 350° C. erhitzt und der Cylirder J mit Garancin gefüllt ist, beginnt man damit, überhitzten Dampf durch den Cylinder N strömen zu lassen, und erhöht dessen Temperatur allmälig auf 180°. Der Cylinder J und das Garancin nehmen auch alsbald dieselbe Temperatur an. Man öffnet den Hahn k, worauf der überhitzte Dampf auch in den Cylinder J eintritt. Die Temperatur des Dampfes wird darauf erhöht, so daß sie 200° beträgt, welche Temperatur nach und nach auf 220, 230 und gegen das Ende der Operation sogar bis 240 Grad gesteigert wird. Die Sublimation des Alizarins beginnt bei ungefähr 200°; es entwickelt sich als orangegelber Dampf, welcher sich zu einem so gefärbten Pulver verdichtet. Man kann den Kühlapparat in zwei Theile theilen, von denen der eine eine Temperatur von ungefähr 100° behält, der andere dagegen ganz abgekühlt wird. Der größere Theil des Alizarins verdichtet sich dann in dem ersteren Theile, wogegen im letztern Theile hauptsächlich Wasser, welches als Dampf etwas Farbstoff mit sich fortriß, sich absetzt.

Nachdem die Destillation beendigt ist, sammelt man das Alizarin auf einem Filter.

Um Indigblau darzustellen, beschickt man den Cylinder J mit Indigo, und verfährt im Uebrigen in der beschriebenen Art, so daß das Indigblau verdampft und sich in dem Kühlapparat verdichtet. Die Operation ist in diesem Falle aber schwieriger zu leiten, weil der Indigo sich leicht auflöst und weil man eine höhere Temperatur anwenden muß. (Bullet. de la soc. d'encourag. Julius 1859, S. 405.)

Ueber die sogenannte ächte Orseille, von Gaultier de Claubry.

Herr Hélaine, Chemiker in Lyon, ließ sich im Jahre 1857 ein Verfahren patentiren, um mittels der im Handel vorkommenden Orseille drei gleich ächte Farben zu einem mäßigen Preise (10 Franks das Kilogr.) darzustellen, welche er in seiner Seidenfärberei anwendet.

Um im Großen zu operiren, rührt man käufliche Orseille in einer Kufe mit ihrem zwanzigfachen Gewicht reinen kochenden Wassers (z. B. dem Kondensationswasser der Dampfmaschinen) an; ist die Färberei mit Dampfheizung versehen, so benutzt man kaltes Kondensationswasser und erhöht dessen Temperatur mittels Dampf, wobei man zu beachten hat, daß das angegebene Verhältniß von Flüssigkeit, das Kondensationswasser inbegriffen, beibehalten wird.

Man gießt hernach ein, demjenigen der angewandten Orseille gleiches Gewicht von zinnsaurem Ammoniak hinein und rührt um, bis die Temperatur auf 60, oder 50° C. gesunken ist; man filtrirt, oder dekantirt. Der ausgepreßte Rückstand wird neuerdings mit seinem zehnfachen Gewicht Wasser von 40—80° C. behandelt; die Flüssigkeit wird der ersten beigemischt.

Um das zinnsaure Ammoniak zu bereiten, gießt man in eine Auflösung von Zinnchlorid einen Ueberschuß von verdünntem Ammoniak, läßt den gesammten Niederschlag abtropfen und löst ihn in koncentrirtem Ammoniak auf.

Die auf angegebene Weise mit zinnsaurem Ammoniak ausgezogene Orseillepasta giebt, mit angesäuertem Wasser in der Siedhitze behandelt, auf Seide eine Amaranthfarbe. Um diese Pasta zu konserviren, versetzt man sie mit ein wenig Säure und trocknet sie aus, wodurch man einen Persio erhält.

Die Flüssigkeiten hingegen versetzt man, während sie noch heiß sind, oder nachdem man sie wieder erhitzt hat, mit der Hälfte des anfänglich angewandten Gewichts von zinnsaurem Ammoniak und gießt eine Auflösung von salzsaurem Baryt, oder salzsaurer Bittererde, oder auch Barytwasser hinein. Der sich bildende Niederschlag kann direkt zum Drucken, oder Färben der Seide und Wolle benutzt werden, auf welchen er Rosenroth liefert.

Die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie in Orange übergeht und sich Substanzen von fettem Ansehen daraus absondern.

Die klar gewordene Flüssigkeit wird durch Ammoniak wieder in Violett übergeführt, und dann mit essigsaurem Bleioxyd versetzt.

Die neue Flüssigkeit hat eine schöne Orangefarbe und färbt als saures Bad die Seide und die Wolle orange; der Einwirkung der Luft und des Ammoniaks ausgesetzt, geht sie ebenfalls in Orange über und giebt als saures Bad auf Wolle und Seide eine Lachs-, oder Aprikosenfarbe.

Der oben erwähnte Persio, mit angesäuertem Wasser (nämlich mit Salzsäure für die Seide und mit Weinstein für die Wolle) behandelt, giebt die ächte Orseillefarbe, welche dem Schönen mit Salzsäure von 1 — 4° B. widersteht. Indem man mit Essig-

säure, Weinsteinsäure, Citronensäure rc. schönt, und Indigkarmin, Kochenille, oder Saflor zusetzt, erhält man mannichfache Farben.

Wie man sieht, kann die Färberei aus diesen Produkten großen Nutzen ziehen, weil zu der Lebhaftigkeit der bisherigen Orseillefarbe noch deren Aechtheit kommt. Für den Zeugdruck werden sich diese Produkte wegen ihres verhältnißmäßig niedrigen Preises ebenfalls sehr vortheilhaft erweisen. (Rep de chim. appliquée, Mai 1859.)

Das Orseilleviolett (sogenannter französischer Purpur) von Guinon.

Es sind schon mehrere Jahre her, daß Guinon und Marnas, Seidenfärber in Lyon, ein Violett aus den Flechten bereiten, welches durch seine Aechtheit sich von dem bis jetzt als Orseille bezeichneten Stoffen unterscheidet.

Dieses Violett widersteht der Einwirkung von organischen Säuren, während die Orseille durch solche in ein schmutziges Weinroth verwandelt wird. Dieser Farbstoff wird folgendermaßen bereitet:

Man zieht die Flechten in der Kälte mit Ammoniak aus. Nachdem man dieselben einige Minuten damit in Berührung gelassen hat, seihet man ab, gießt aus und fällt die Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag sammelt man. Bei dieser Lösung bleiben Stoffe, welche die Reinheit der Farbe beeinträchtigen würden, wenn sie dem Farbstoffe sich beimischten, in Lösung. Den Niederschlag löst man von Neuem in Ammoniak und setzt diese Lösung nun kalt der Luft aus.

Statt aber, wie es bei der Orseillebereitung geschieht, den Sauerstoff der Luft ganz vollständig auswirken zu lassen, wird bei dem Verfahren von Guinon der Punkt abgewartet, wo die Flüssigkeit kirschroth

geworden ist. Zu dieser Zeit erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und erhält sie einige Zeit darin.

Dann wird sie in große flache Gefäße vertheilt, worin sie eine Schicht von 5 — 6 Centimeter Höhe einnimmt, und einer Temperatur von 70 — 75° ausgesetzt. Die Farbe ist fertig, sobald sie einen schönen Purputon angenommen hat.

Man kann nun aus dieser Auflösung den Farbstoff durch Schwefelsäure, oder Weinsäure niederschlagen. Dieser Niederschlag ist der sogenannte französische Purpur. Der auf diesem Wege dargestellte Körper giebt aber eine Farbe, die nicht satt genug violett ist; man fällt ihn daher lieber mit Chlorkalcium.

Anwendung in der Färberei. Will man mit dem Kalklack violett färben, so zertheilt man ihn in Wasser und zersetzt ihn mit einer Säure, die den Kalk ausscheidet, wie Oxalsäure, oder Schwefelsäure. Hierauf fügt man Ammoniak zu. Oder man behandelt den Kalklack sogleich mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak. In diesem Bade kann man ohne weiteres Seide und Wolle ausfärben.

Hat man den mit Schwefelsäure gefällten freien Farbstoff, und soll mit diesem gefärbt werden, so wird derselbe blos in Ammoniak gelöst, dieser aber färbt mehr amaranthroth, nicht so schön lilla, wie der Kalklack. (Aus dem Repert. de Chimie 1859. S. 189 durch chem. Centralblatt.)

Verfahren zur Darstellung des sogenannten französischen Purpurs, einer Flechtenfarbe, nach William Spence.

Das Verfahren, welches der Vorgenannte sich am 1. Mai 1858 als Mittheilung patentiren ließ, umfaßt 1) die Bereitung des Materials für den darzustellenden Farbstoff, welches Material eine Mischung von Lekanorsäure, Orseillesäure, Erythrinsäure rc. ist; 2) die

Umwandlung dieses Materials in Farbstoff durch Einwirkung von Ammoniak, Luft und Wärme, und 3) die Darstellung des Farbstoffs in festem Zustande.

1) Die Flechtensäuren können durch Alkohol, heiße Essigsäure (welche dieselben auflöst und sie beim Erkalten wieder ausscheiden läßt), eine Mischung von Alkohol und Ammoniak, oder irgend ein Alkali aus den Flechten ausgezogen werden. Wenn man dazu Ammoniak anwendet, so verdünnt man dasselbe mit seinem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser und bewirkt eine methodische Ausziehung, indem man eine und dieselbe Portion Ammoniak nach und nach auf Portionen Flechten, die schon mehr, oder weniger vollständig extrahirt sind, und zuletzt auf eine frische Portion wirken läßt, so daß die Flüssigkeit mit den Säuren möglichst gesättigt wird. Der Auszug wird nachher mit überschüssiger Schwefelsäure, oder Salzsäure vermischt, wodurch die Flechtensäuren sich niederschlagen, die man dann auf einem Filter sammelt, vorsichtig wäscht und trocknet. Man kann die Flechtensäuren auch mit Kalk ausziehen, indem man die Flechten mit Kalkmilch erhitzt; aus der Kalklösung werden die Flechtensäuren durch Zusatz von Salzsäure niedergeschlagen. Man kann auch so verfahren, daß man die Flechtensäuren nicht für sich darstellt, sondern die Flechten lediglich mit angesäuertem Wasser (20 — 25 Grm. Schwefelsäure, oder Salzsäure auf 1 Liter Wasser) kocht und darauf mit Wasser wäscht. In diesem Falle bleiben die Flechtensäuren mit den holzigen Theilen der Flechten vereinigt.

2) Der auf die eine, oder andere Weise erhaltene, aus den Flechtensäuren bestehende Niederschlag wird unter Umrühren mit so viel Ammoniak vermischt, daß er sich auflöst, und die Mischung gekocht, wodurch man eine Flüssigkeit erhält, deren Farbe bald in Orangegelb übergeht und welche, wenn man sie bei 15 — 20° C. der Luft aussetzt, sich alsbald in der erforderlichen Weise verändert, indem sie nach einander verschiedene Farben annimmt und zuletzt lebhaft roth wird. Wenn die Flüs-

sigkeit diese Beschaffenheit angenommen hat, wird sie in flache Gefäße gebracht, so daß sie darin nur 10 — 12 Centimeter hoch steht und also der Luft eine verhältnißmäßig große Oberfläche darbietet; diese Gefäße werden allmälig auf 40 — 60° erwärmt. Nach einigen Tagen ist die beabsichtigte Umwandlung des Farbstoffs vollständig eingetreten. Dieselbe giebt sich dadurch zu erkennen, daß die Flüssigkeit purpurviolett geworden ist, sich gegen schwache Säuren unempfindlich zeigt, Seide und Wolle ohne Beihülfe irgend einer andern Substanz luftfest färbt und durch Vermittelung von Beizen auch auf Baumwolle fixirt werden kann. Wenn man statt der Flechtensäure die durch Behandeln mit säurehaltigem Wasser gereinigten Flechten anwendet, ist das Verfahren im Wesentlichen eben so, und die Behandlung wird in der ersten Phase der Umwandlung (bis zur Bildung der rothen Farbe) ohne Absonderung der holzigen Theile ausgeführt; für den zweiten Theil der Operation, welche eine höhere Temperatur erfordert, muß dagegen die Flüssigkeit durch Auspressen der Flechtenmasse von dem holzigen Theile abgesondert werden.

3) Sobald die Umwandlung der Flechtensäuren in Farbstoff beendigt ist, werden die Flüssigkeiten, welche denselben gelöst enthalten, vereinigt und mit Schwefelsäure, oder einer andern Säure gesättigt. Dabei entsteht ein reicher flockiger Niederschlag, welchen man auf einem Filter sammelt und sodann sorgfältig auswäscht und trocknet. Dieser Niederschlag, welcher nun das ausmacht, was der Patentträger „Französischen Purpur" nennt, besitzt eine schöne, tiefe Granatfarbe und enthält den Farbstoff im reinsten Zustande. Derselbe ist darin blos mit etwas bei der Fällung entstandenen Ammoniaksalz vermischt. Dieser Niederschlag kann zu allen Operationen des Färbens und Druckens verwendet werden. Der in diesem Niederschlage enthaltene Farbstoff ist echt gegen Luft und Säuren und durch die reine Malven- oder Dahliafarbe, welche er bei Zusatz einer

schwachen Säure auf Seide giebt, durch das reine Violett, welches er in Verbindung mit Indigkarmin liefert, und durch das lebhafte Roth, welches er in Verbindung mit Saflor, Kochenille ꝛc. hervorbringen kann, charakterisirt. (Rept of pat. inv. Januar 1859. S. 70.)

Bereitung des Murexids nach W. Clark.

Nach Clark gelangt man bei der Bereitung des Murexids mit Sicherheit zum Ziele, indem man folgende Umstände berücksichtigt: Man muß die Alloxanlösung und das Ammoniak, oder kohlensaure Ammoniak kalt mit einander vermischen und das Ammoniak nach und nach portionenweise der Alloxanlösung zufügen, sowohl um die Erwärmung zu vermeiden, als auch um der Alloxanlösung Zeit zu lassen, die saure Beschoffenheit wieder anzunehmen. Fügt man zwei gleichen Portionen Alloxanlösung in einem Falle eine gewisse Menge Ammoniak auf ein Mal und im andern Falle dieselbe Menge Ammoniak nach und nach hinzu, so erhält man, nach Clark, im erstern Falle ein unreines, alkalisches Produkt, während im letzteren Falle die Masse sauer bleibe, was für den guten Erfolg unerläßlich sei. Eine schwach alkalisch gemachte Alloxanlösung werde nach einigen Augenblicken wieder sauer, dieß sei aber nicht der Fall, wenn man in der Wärme operire. Die angemessen mit Ammoniak gesättigte Alloxanlösung erwärmt man auf 60 — 70° C. und läßt darauf das Murexid durch Abkühlen krystallisiren. Die Alloxanlösung, welche hier gemeint ist und die auch Alloxantin enthält, erhält man, indem man Salpetersäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und diese Flüssigkeit bei wenigstens 60° C. mit Harnsäure sättigt. Man nimmt z. B. 100 Quart einer so erhaltenen Alloxanlösung von 30° B. und fügt derselben 23 — 30 Proc. Ammoniakflüssigkeit von 18° B. hinzu, indem man die angegebenen Vor-

sichtsmaßregeln befolgt und die Ammoniakflüssigkeit z. B. in Portionen von $\frac{1}{30}$ langsam zusetzt. Die Mischung wird nachher bis etwa 75° C. erhitzt und dann erkalten gelassen, worauf das Murexid krystallisirt. Die von demselben getrennte Mutterlauge unterwirft man ein zweites und drittes Mal derselben Behandlung, indem man die Ammoniakflüssigkeit für die zweite Behandlung nur $\frac{1}{4}$ so stark und für die dritte Behandlung nur $\frac{1}{16}$ so stark anwendet, als für die erste. (Rept. of pat inv. Julius 1858. S. 41.)

Die Darstellung des Murexids im Großen von C. J. Braun, prakt. Chemiker in Prag.

Man kann das Murexid geradezu aus dem Guano darstellen, in der Art, daß man nicht vorerst die Harnsäure zu isoliren hat; oder es geschieht letzteres, und dann ist auch das Verfahren zur Murexidbereitung ein abgeändertes. Die erste Art der Murexidfabrikation ist mit manchen lästigen Operationen verknüpft, daher der Verf. stets vorgezogen hat, vorerst Harnsäure zu bereiten und aus dieser das Murexid zu gewinnen; ersteres Verfahren soll jedoch eben so genau, als das letztere beschrieben werden.

I. Darstellung des Murexids aus dem Guano. Die Auswahl eines guten Guano ist bezüglich der Erzeugungskosten des Murexids die Hauptsache; man wähle aus einem Lager die besten Säcke, nämlich die leichteste Sorte aus, da diese am meisten harnsaures Ammoniak enthält. Der Verf. hat den Gehalt des Guanos an diesem Salze stets schwankend gefunden und vermochte niemals eine gleichartige Waare zu erhalten, was auch in der Natur der Ablagerung des Guanos begründet ist, da eine gleichmäßige Mischung am Orte der Verschiffung nicht vorgenommen wird.

Im ächten peruanischen Guano wurden nie ohne 5 Proc., aber auch nicht über 15 Proc. Harnsäure gefun-

den. Die Angabe einiger Lehrbücher, daß nur 1 — 2 Proc. Harnsäure aus dem Guano zu gewinnen seien, beruht auf der Mangelhaftigkeit der bisherigen Darstellungsweise der Harnsäure. Wollte man auf die zu beschreibende Weise im Großen regelmäßig fortarbeiten, so müßte man eine große Quantität Guano zusammenmischen, um ein gleichartiges Rohmaterial zu erzielen, für welches die ermittelten Gewichtsverhältnisse der einwirkenden Körper passen.

Vorerst wird der Guano mit Salzsäure behandelt, um das kohlensaure und oxalsaure Ammoniak zu lösen, den kohlensauren und phosphorsauren Kalk und die phosphorsaure Ammoniakbittererde zu zerlegen und in Lösung zu bringen, und außerdem die Harnsäure von ihren Basen, namentlich vom Ammoniak, zu trennen. Am besten bewerkstelligt man diese Behandlung in einem mit Feuer versehenen Bleikessel; in demselben wird Salzsäure von 12° B. erhitzt und sodann ein gleiches Gewicht Guano (dessen größere Stücke vorher zerkleinert wurden) langsam eingetragen. Das eintretende Schäumen könnte bei raschem Eintragen des Guanos ein Uebersteigen veranlassen, welches man durch regelmäßiges Einschütten des Guanos vermeidet.

Hierauf koche man das Gemenge 1 Stunde lang und entleere es sodann in hölzerne Standgefäße, worin es durch Dekantiren mit Wasser gewaschen wird; diese Abwässerung wiederhole man so lange, bis alle löslichen Salztheile aus dem Sediment entfernt worden sind.

Die hier gewonnenen stärkeren Salzwasser können gelegentlich zur Ammoniakfabrikation, oder als Düngesalz verwerthet werden.

Der abgesäuerte und abgewässerte Guano wird auf großen Filtern abfiltrirt und dadurch weiter vom Wasser getrennt. Das so erhaltene Produkt enthält 42 — 45 Proc. trockne Substanz; 100 Pfd. Guano liefern in der Regel 30 Pfd. von diesem trocknen Körper. Diese Aus-

beute variirt sehr wenig, obgleich das Produkt mehr, oder weniger Harnsäure enthält.

In diesem Produkt befindet sich alle Harnsäure des Guanos, vermengt mit Sand, Thon, Gyps, organischen Resten und Extraktivstoffen; auch das Guanin des Guanos ist noch zum Theil darin vorhanden, ein Theil desselben ist jedoch durch die Behandlung mit Salzsäure schon ausgezogen worden.

R. A. Brooman benutzt nach seinem Patente vom 6. Mai 1856 diese von ihm sogenannte unreine trockne Harnsäure zur Darstellung des Murexids, indem er solche vorerst mit Salpetersäure von 1,41 spec. Gewicht behandelt und dann, wie bekannt, weiter verfährt. Es ist indeß dem Verf. und vielen Andern nie gelungen, nach seiner Beschreibung zum Ziele zu kommen; vorzüglich war der voluminöse Körper, mit verhältnißmäßig so wenig Harnsäure, hinderlich, um die starke Salpetersäure ohne Gefahr des Mißlingens und ohne zu große Kosten einwirken zu lassen, und noch viel schwieriger war die vorgeschriebene Verdampfung der filtrirten Lösungen.

Durch des Verf. im Sommer 1857 angestellte Versuche fand sich, daß man einen ganz andern Weg einschlagen muß, um sichere, folglich gleichförmige Resultate zu erzielen, und daß jedenfalls die Erzeugung von Alloxan vorausgehen muß, um dieses in Alloxantin und letzteres in Murexid überzuführen.

Brooman's Reinigung des Guanos mit Salzsäure hat aber unstreitig einen großen Werth, besonders auch zur Gewinnung der Harnsäure.

Um eine Alloxanlösung aus dem mit Salzsäure gereinigten Guano zu erhalten, verfährt der Verf. folgendermaßen:

In einer thönernen Schüssel werden 5 Pfd. von dem auf angegebene Weise mit Salzsäure gereinigten, abfiltrirten und also noch feuchten Guano mit $1\frac{1}{4}$ Pfd. Salzsäure von 24° B. bis auf 40° R. erwärmt, dann vom Feuer entfernt und hierauf nach und nach unter

beständigem Umrühren mit 6 Unzen Salpetersäure von 40° B. versetzt, indem man beachtet, daß die Temperatur nicht über 50° steigt, aber auch nicht unter 35° R. sinkt. Peruanischer Guano von mittlerer Qualität, welcher 8 Proc. Harnsäure enthält, erfordert die angegebene Menge von Salpetersäure; je nach seinem größeren, oder geringeren Gehalte an Harnsäure ändert sich das Mengenverhältniß des Oxydationsmittels.

Der Verf. hat die Ueberführung der im gereinigten Guano enthaltenen Harnsäure in Alloxan auch mittels chlorsauren Kalis bewerkstelligt, dieses Verfahren aber wegen seiner größern Kosten nicht im Großen angewendet. 12 Pfd. feuchter gereinigter Guano, welche 5 Pfd. trockne Substanz und darin 2 Pfd. Harnsäure enthielten, wurden nämlich mit 4 Pfd. Salzsäure gemischt und auf 40 bis 45° R. erwärmt, dann nach und nach 13 Loth fein gepulvertes chlorsaures Kali eingetragen, fleißig gerührt und die Temperatur beobachtet, welche nicht höher, als bis 48° R. steigen durfte. Aus diesen Quantitäten wurden 24 Loth Alloxantin gewonnen, welche 30 — 32 Loth Murexid lieferten.

Das gewonnene alloxanhaltige Gemisch wird mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt abfiltrirt, dann noch zwei Mal gewässert und filtrirt. Alle Lösungen werden gesammelt, vereinigt, und aus denselben wird mit einer gesättigten Auflösung von Zinnchlorür das Alloxan als Alloxantin gefällt.

Diese Ausscheidung geschieht sehr leicht, und man kann sich auch leicht überzeugen, wie lange man Zinnchlorür zuzufügen hat. Wenn man nämlich von der behandelten Flüssigkeit die klare Lösung mit etwas Zinnchlorür versetzt und selbst nach einigen Minuten kein neuer Niederschlag erfolgt, so ist alles Alloxan in Alloxantin umgewandelt und dieses wegen seiner Schwerlöslichkeit ausgefällt. Einen Ueberschuß von Zinnchlorür hat man zu vermeiden, weil dasselbe dann auch mit andern vorkommenden organischen Körpern einen, obgleich nur schwachen, Niederschlag bildet.

Nachdem sich der Niederschlag, was bald geschehen ist, in der Ruhe abgesetzt hat, wird die überstehende braune Flüssigkeit abgezogen und das Alloxantin mit Wasser ausgesüßt, welches mit Salzsäure angesäuert wurde, um eine Zersetzung des Zinnsalzes zu vermeiden.

Das so erhaltene Alloxantin wird filtrirt, getrocknet und höchst fein zerrieben, sodann warmen Ammoniakdämpfen ausgesetzt und dadurch reines Murexid erzeugt.

Am zweckmäßigsten nimmt man die Behandlung mit Ammoniak in einer eisernen Sandkapelle vor, auf welcher ein cylindrischer Aufsatz von Weißblech angebracht wird, dessen Boden in einer Siebfläche besteht, auf welcher feine Leinewand ausgebreitet und auf dieser das fein gepulverte Alloxantin aufgelegt wird. In der Sandkapelle wird das Ammoniak aus schwefelsaurem Ammoniak und Kalkhydrat entwickelt.

Das Alloxantin muß auf die Leinwand locker und nicht in zu hoher Schicht gelegt werden, und der Blechaufsatz wird offen erhalten, um den sich bildenden Wasserdämpfen freien Ausgang zu gewähren, damit sich das Präparat nicht in Folge darin verbreiteter Feuchtigkeit zusammenballt, wodurch die gehörige Einwirkung des Ammoniaks verhindert würde.

Sollte aus irgend einem Grunde die Einwirkung des Ammoniaks keine vollständige gewesen sein, so müßte man das erhaltene Murexid pulverisiren und nochmals mit Ammoniak behandeln. Ein Ueberschuß von Ammoniak bringt nicht nur keinen Nachtheil, sondern ist sogar zu empfehlen.

II. Darstellung der Harnsäure aus dem Guano. Brooman's Behandlung des Guanos mit Salzsäure ist sehr zweckmäßig zur Vorbereitung desselben für die Harnsäurefabrikation, weil dabei nicht nur alle Theile des Rohstoffs nutzbringend bleiben, sondern auch die Gewinnung der Harnsäure sehr erleichtert wird. Aus dem ausgewaschenen Rückstande des mit Salzsäure behandelten Guanos zieht man durch eine schwache Aetz-

natronlauge bei Siedehitze die Harnsäure aus, fällt dann einen großen Theil des Extraktivstoffes mit Aetzkalk und präcipitirt hernach aus der klaren Abkochung die Harnsäure mittels Salzsäure. Das Verfahren des Verf. ist speciell folgendes:

In einen kupfernen Kessel von 8 (Wiener) Eimer Inhalt giebt man die durch Behandlung von 200 Pfd. Guano mit Salzsäure und Auswaschen des Rückstandes erhaltene Masse nebst 6 Eimer Wasser und 8 Pfd. kaustischem Natron; dieses Gemenge erhitzt man unter gutem Umrühren zum Sieden und erhält es darin eine Stunde lang; dann setzt man Kalkbrei von 2 — 3 Pfd. Aetzkalk hinzu, rührt gut um, läßt noch eine Viertelstunde lang sieden, entfernt hierauf das Feuer und läßt die Flüssigkeit im Kessel durch Ruhe sich abklären. Nach 3 — 4 Stunden hat sich die Flüssigkeit hinreichend geklärt, so daß man sie aus dem Kessel mittels eines Hebers in ein daneben stehendes Standgefäß abziehen kann, worin man, während die Flüssigkeit noch ganz warm ist, die Harnsäure mittels Säure ausfällt, von welcher man einen kleinen Ueberschuß zusetzt. Bei dieser Ausfällung in der Wärme erlangt die Harnsäure eine festere Konsistenz, setzt sich daher leichter aus der Flüssigkeit ab und läßt sich gut waschen und filtriren. Nach dem Filtriren trocknet man dieselbe in warmer Luft.

Bemerkenswerth ist bei diesem Verfahren der Umstand, daß der Kalk erst nach der Einwirkung des kaustischen Natrons angewendet wird, während man bisher beide Alkalien zugleich einwirken ließ; im letztern Falle bildet sich nämlich stets auch harnsaurer Kalk, der eine bedeutende Menge Wasser zur Lösung erfordert, so daß man im Großen mit enormen Quantitäten von Lösungen zu arbeiten genöthigt wäre; bei des Verf. Methode wird hingegen nur leicht lösliches harnsaures Natron gebildet, und der Aetzkalk, welcher einen großen Theil der Extraktivstoffe bindet, dient nur zur Klärung, zu welchem Zwecke und um die Bildung von harnsaurem

Kalk zu vermeiden, derselbe auch nur in einem dem Ueberschusse von Aetznatron äquivalenten Verhältniß angewendet wird.

Nachdem der Kessel von seinem geklärten Inhalte entleert ist, wird auf den verbliebenen Rückstand eben so viel Wasser, wie vorher, eingelassen, dann 5 — 6 Pfd. Aetznatron zugesetzt und nochmals wie früher vorgegangen, mit dem Unterschiede, daß zum Klären nur 1 — 2 Pfd. Kalkhydrat angewendet werden.

Nach diesem zweiten Abkochen ist der Guano in den meisten Fällen seiner Harnsäure beraubt; nur bei sehr guten Sorten hat man ein drittes Abkochen mit noch weniger Aetznatron und Kalk vorzunehmen.

Der nach dem wiederholten Abkochen im Kessel verbleibende Rückstand bildet nach dem Abtrocknen ein gutes Düngemittel.

Die so gewonnene Harnsäure verwendet der Verf. stets ohne weitere Reinigung zur Murexidfabrikation; sie ist gelb, also nicht ganz rein. Zur Darstellung von Murexid für die Zwecke der Färberei ist eine Harnsäure, welche noch 3 — 5 Proc. Extraktivstoffe enthält, ganz brauchbar, da durch die vorzunehmende Oxydation mittels Salpetersäure diese fremden Stoffe zerstört werden und dann aus dem gebildeten Murexid durch Wasser ausgezogen werden können.

III. Darstellung des Murexids mittels der Harnsäure. Wie aus den Lehrbüchern der Chemie bekannt ist, wird die Harnsäure durch die Salpetersäure jedesmal zuerst in Alloxan umgewandelt. Das Verhältniß zwischen Harnsäure und Salpetersäure, welches zu dieser Umwandlung erforderlich ist, mußte erst ermittelt werden; nach mehreren Versuchen blieb der Verf. bei folgendem Verfahren stehen:

In $2\frac{1}{4}$ Pfd. Salpetersäure von 36° B. werden nach und nach $1\frac{1}{4}$ Pfd. Harnsäure eingetragen, wobei man in nachstehender Weise verfahren muß.

Man gießt die Salpetersäure in eine hohe thönerne Schüssel, welche man mit ihrem Inhalte in ein Gefäß

mit kaltem Wasser stellt, so daß sie auf letzterem schwimmt; dabei trifft man Vorsorge, das erwärmte Wasser durch frisches ersetzen zu können. Nun trägt man die Harnsäure nach und nach in kleinen Portionen in die Salpetersäure ein; mehr als 2 Loth darf man auf ein Mal nicht hineinschütten, weil sonst in Folge der Reaktion eine zu große Erwärmung stattfinden und dadurch ein Theil des gebildeten Alloxans in Produkte zersetzt würde, welche kein Murexid bilden können, somit die zur Erzeugung dieses Alloxans verwendete Harnsäure rein verloren wäre.

Man vertheile die Harnsäure auch nur auf der Oberfläche der Salpetersäure und rühre das Gemenge erst dann mit einem Porcellanspatel um, nachdem die Harnsäure größtentheils aufgezehrt worden ist; bei solchem Verfahren wird die sich entbindende Wärme schneller abgeleitet. Auch darf man eine neue Quantität Harnsäure nie früher in die Salpetersäure eintragen, als nachdem die Temperatur des Gemenges auf mindestens 26° R. gesunken ist. Später wird die Einwirkung beider Körper auf einander eine schwächere, und dann wird es auch nöthig, die eingetragene Harnsäure mit der Salpetersäure zu verrühren, bevor sich das Gemenge so weit abgekühlt hat, daß die Oxydation aufhört und durch ein gelindes Anwärmen wieder hervorgerufen werden müßte. Dieser Fall kann jedoch nur im Winter vorkommen.

Die letzten Antheile von Harnsäure werden bei der einzuhaltenden Temperatur von 26° R. nicht mehr aufgezehrt, was auch mit dem gewählten Verhältniß von Salpetersäure beabsichtigt ist. Ein größeres Quantum von Salpetersäure und Harnsäure, als oben vorgeschrieben wurde, in einem Steinzeuggefäße zu verarbeiten, ist nicht rathsam, sondern man bringe bei der Fabrikation im Großen eine Anzahl von Schüsseln mit der vorgeschriebenen Quantität von Salpetersäure in ein gemeinschaftliches Kühlwasserbad, indem man selbstver-

ständlich für einen guten Abzug der entstehenden Dämpfe sorgt.

Nach dem Erkalten stellt das erhaltene Gemenge einen Krystallbrei von Alloxan mit Harnsäure, Wasser und etwas freier Salpetersäure dar; die gelbe Färbung der Flüssigkeit entstand durch die Zersetzung des Extraktivstoffs, womit die angewandte Harnsäure verunreinigt war. Man vereinigt nun das von zwei verarbeiteten Portionen (also von 3½ Pfd. Harnsäure und 4¼ Pfund Salpetersäure) erhaltene Gemenge in einem emaillirten eisernen Topfe von 12 Wiener Maß Inhalt und stellt diesen auf ein erwärmtes Sandbad, oder auf einen mit Sand bestreuten Plattenofen. In der Wärme bildet sich jetzt durch die Einwirkung der im Gemenge enthaltenen verdünnten Salpetersäure auf die noch vorhandene Harnsäure eine Quantität Alloxantin, und man muß, wenn das bei der Reaktion sich erhebende Gemenge bis zur Hälfte des Gefäßes aufgestiegen ist, dieses vom Ofen abnehmen; nachdem das Gemenge (ohne umgerührt worden zu sein) sich gesenkt hat, wird das Gefäß wieder auf die Platte gesetzt, worauf das Gemenge sich nochmals erhebt und man abermals genöthigt ist, das Gefäß von der Wärmequelle zu entfernen. Beim dritten Erwärmen hat man die Gefahr des Uebersteigens nicht mehr zu befürchten, und man läßt daher die Temperatur des Gemenges bis auf 88° R. (110° C.) steigen, rückt dann das Gefäß auf eine minder heiße Stelle des Ofens und trägt jetzt unter fleißigem Umrühren so rasch als möglich ½ Pfd. Salmiakgeist von 24° B. ein. Das Gemenge wird dadurch gänzlich in Murexid umgewandelt.

Nach dem Eintragen des Salmiakgeistes läßt man das Gefäß noch beiläufig 2 Minuten lang auf der heißen Stelle stehen und beseitigt es sodann behufs des Erkaltens, worauf man das Gemenge in einen dunkelrothbraunen zähen Teig verwandelt finden wird. Derselbe besteht größtentheils aus Murexid, gemengt mit salpetersaurem Ammoniak, löslichem braunem Extraktiv-

stoff 2c. Dieses Produkt bildet das sogenannte Murexide en pâte des Handels.

Um das Murexid rein und auch trocken zu erhalten, rührt man diesen Teig mit Wasser an und filtrirt, was man so oft wiederholt, bis alle Salztheile und Extraktivstoffe ausgewaschen sind, wobei man zuletzt mit einem schwachen Ammoniakwasser nachwäscht. Nach dem letzten Abfiltriren wird das Produkt in einer Trockenstube getrocknet und bildet dann das sogenannte Murexide en poudre des Handels. (Polytechn. Journ. Bd. 152. S. 193.)

Unschädliche grüne Farbe zum Färben des Zuckerwerks.

Es werden 5 Grm. ächter Safran mit ½ Loth destillirtem Wasser übergossen und 24 Stunden lang bei mäßiger Wärme stehen gelassen; ferner werden 4 Gran Indigkarmin ebenfalls mit 1 Loth destillirten Wassers (abgekochtes und wieder erkaltetes Wasser kann ebenfalls statt des destillirten Wassers angewandt werden) übergossen und gleichfalls eine Zeit lang stehen gelassen. Werden hierauf beide Flüssigkeiten mit einander gemengt, so erhält man eine außerordentlich schöne grüne Farbe, welche bedeutende Mengen von Zuckerwerk sehr schön grün färbt (mit 3 Quentchen dieser Farbe färbt man 2½ Pfd. Zuckerwerk sehr schön grün). Wir die Farbe mit Zucker vermischt und zu einem Syrup eingekocht, so kann man dieselbe Monate lang aufbewahren; eben so läßt sich die Farbe in einem Sandbade auch zur Trockne verdampfen, worauf dieselbe noch länger aufbewahrt werden kann.

Ausgezeichnet schöne grüne Farbe.

In der Blumenfabrikation wird in neuerer Zeit mit einer gelben Farbe, auf welche eine blaue Farbe aufgesetzt wird, ein Grün in verschiedenen Tönen und Nüancen hergestellt, welches durch seine Schönheit überrascht und in gewissen Nüancen die größte Aehnlichkeit mit dem lebhaftesten Schweinfurter Grün darbietet. Die Untersuchung hat ergeben, daß das Gelb nichts anderes als Pikrinsäure, das Blau indigblau schwefelsaures Kali (Indigkarmin, blauer Karmin) ist, die wegen der Reinheit ihrer Farben in der That das schönste Grün geben, was durch Mischung erzeugt werden kann *). Der blaue Karmin läßt sich leicht aus jeder Farbenhandlung beziehen; die Pikrinsäure kann von sehr guter Beschaffenheit aus der Fabrik von Lehmann und Kugler in Offenbach am M. bezogen werden.

Durch Vermischen von Lösungen der Pikrinsäure und des Indigkarmins läßt sich auch eine ausgezeichnete grüne Tinte darstellen, wenn man darin gleichzeitig die erforderliche Menge arabisches Gummi löst. (Mittheilung vom Prof. Stein im polyt. Centralblatt 1855. Seite 65.)

Die aus dem Steinkohlentheer abstammenden Farbstoffe von W. H. Perkin.

Die Produkte des Theers, welche bis jetzt Farbstoffe geliefert haben, sind zahlreich. Die wichtigsten sind folgende: Anilin und seine Homologen; Karbolsäure; Chinolin; Naphthalin; Pyrrolbasen.

*) Durch Zusatz von kohlensaurem Natron zur Lösung der Pikrinsäure, also Erzeugung von pikrinsaurem Natron, kann man den Effekt noch erhöhen

Anilin wurde 1826 von Unverdorben dargestellt durch Digestion von Indigo mit Kalihydrat und Destillation des Produktes. Später fand Zinin, daß Nitrobenzol durch Schwefelammonium zu Anilin reducirt wird. Die Methode, nach welcher die Basis gegenwärtig im Großen dargestellt wird, rührt von Béchamp her; sie besteht in der Reduktion des Nitrobenzols mittels essigsauren Eisens. Die aus Anilin darstellbaren Farbmaterialien sind zahlreich; wir erwähnen: Anilinpurpur; Violin; Rosein; Fuchsin; Alphaanilinpurpur; Bleu de Paris; Nitrazophenylin; Dinitranilin; Nitrophenylen-Diamin.

Anilinpurpur (Synonyme: Tyrischer Purpur, Mauve dye [Malvenfarbe], Phenamin, Indisin). Da bezüglich der Geschichte der Entdeckung dieser Farben oft sonderbare Angaben gemacht werden, so will der Verf. kurz angeben, wie er zuerst mit derselben bekannt wurde. Im Jahre 1856 versuchte er künstliches Chinin darzustellen durch Einwirkung von Jodallyl auf Toluidin und Oxydation des so gebildeten Allyl-Toluidins.

$$2(C_7H_7, C_3H_5, H)N + O_3 = C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O$$

Allyltoluidin. Chinin.

Beim Vermischen des neutralen Sulfats der substituirten Base mit Kaliumbichromat wurde indessen statt des gehofften Chinins nur ein schmutzig rothbrauner Niederschlag erhalten. Als darauf der Verf., um die Reaktion an einer einfacher zusammengesetzten Basis zu studiren, Anilinsulfat mit Kaliumbichromat behandelte, erhielt er einen wenig versprechenden schwarzen Niederschlag, dessen nähere Untersuchung indessen auf die Entdeckung des Anilinpurpurs führte. Die Methode zur Darstellung dieses jetzt so vielfach angewandten Farbstoffs ist die folgende: Aequivalente Mengen von Anilinsulfat und Kaliumbichromat werden gemischt und stehen gelassen, bis die Reaktion beendet ist. Der erhaltene schwarze Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von allem Kaliumsulfat befreit, getrocknet, vollständig durch Dige-

stion mit flüchtigem Steinkohlentheeröl ausgezogen und dann mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Die alkoholische Lösung liefert bei der Destillation den Farbstoff als eine schöne broncefarbige Substanz im Rückstand.

Etwa $\frac{9}{10}$ des verwendeten Anilins wird hierbei in ziemlich nutzlose Nebenprodukte verwandelt. Eins derselben findet sich in dem Naphthaauszug und wird in Gestalt eines schwarzbraunen schmelzbaren Harzes erhalten. Dieses Harz ist löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. Wenn seine Lösungen in Kohlenwasserstoffen mit starken Säuren angesäuert und tüchtig geschüttelt werden, so wird es vollständig niedergeschlagen. Alkalien machen es wieder löslich. Die Substanz enthält etwa 10 Proc. Stickstoff. Mit wasserfreiem Zinnchlorid erhitzt, liefert sie keine Farbstoffe.

Ein anderes Nebenprodukt bleibt beim Ausziehen des Anilinpurpurs mit Alkohol im Rückstand. Es enthält etwa 30 Proc. Chromoxyd. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme starker Säuren, unlöslich und auffallend leicht entzündlich. Man hat diese Substanz als schwarze Farbe und als Druckerschwärze nutzbar gemacht. Sie würde sich gewiß vorzüglich gut zur Darstellung von wasserfreiem Chromchlorid eignen.

Der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte Anilinpurpur ist zum Färben verwendbar, aber noch nicht chemisch rein. Behufs vollständigerer Reinigung wird er am besten in viel kochendem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung mit einem Alkali gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Alkalis ausgewaschen und getrocknet. Man löst dann in absolutem Alkohol, filtrirt und verdampft im Wasserbade zur Trockne.

Der so erhaltene Anilinpurpur ist eine zerreibliche Substanz von broncefarbiger Oberfläche; dünnere Schichten erscheinen im durchfallenden Lichte blau violett.

Anilinpurpur ist schwer löslich in kaltem Wasser, obgleich er dieser Flüssigkeit eine tief purpurrothe Farbe mittheilt; er ist reichlicher löslich in heißem Wasser, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Der Farbstoff ist sehr löslich in Methyl- und Aethylalkohol, aber unlöslich in Aether und in Kohlenwasserstoffen. In Anilin löst er sich leicht. Er ist leichter in angesäuertem, als in reinem Wasser löslich; Alkalien und Salze fällen die wässerigen Lösungen; Quecksilberchlorid bildet in denselben einen sehr fein vertheilten Niederschlag (wahrscheinlich eine Verbindung des Farbstoffs mit dem Salz), welcher, im Wasser vertheilt, eine im durchfallenden Lichte blau, oder violett erscheinende Flüssigkeit liefert.

Eine kleine Menge Kali- oder Natronhydrat färbt die alkoholische Lösung des Farbstoffs violett, ohne denselben weiter zu verändern. Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt ihn nicht.

Der Anilinpurpur löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe, welche bei schwacher Verdünnung in ein schönes Blau übergeht; Verdünnung mit viel Wasser stellt die ursprüngliche Purpurfarbe wieder her. Anilinpurpur kann eine Stunde lang mit Nordhäuser Schwefelsäure auf 100° C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Salzsäure wirkt ebenso, wie Schwefelsäure. Chlor sowohl, als rauchende Salpetersäure bewirken Zersetzung. Zinnchlorid ist ohne Einwirkung.

Gegen stark reducirende Agentien verhält sich der Farbstoff ähnlich, wie Indigo. Eine alkoholische Lösung des ersteren, mit einer eben solchen von Schwefelammonium vermischt, giebt eine schwach braune Flüssigkeit, welche, der Luft ausgesetzt, sich wieder schön purpurroth färbt. Eisenoxydul wirkt ähnlich, wie Schwefelammonium; schweflige Säure verändert die Farbe der alkoholischen Lösung nicht.

Wenn eine wässerige Lösung des Purpurs mit einer solchen von Tannin vermischt wird, so scheidet sich

eine in reinem Wasser unlösliche Verbindung beider Körper ab, die eine etwas mattere Farbe besitzt, als der freie Farbstoff. Dieselbe löst sich gleich dem letzteren in koncentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt.

Feuchtes Bleisuperoxyd verwandelt den Anilinpurpur in das durch seine außerordentliche Färbekraft ausgezeichnete Rosein.

Violin. Dieser Farbstoff, ein Oxydationsprodukt des Anilins, wurde zuerst von Price erhalten, welcher ihn folgendermaßen darstellte: Eine wässerige Flüssigkeit, welche 2 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Anilin enthält, wird zum Sieden erhitzt, mit 1 Aeq. Bleisuperoxyd vermischt, noch einige Zeit gekocht und heiß filtrirt. Das dunkel purpurfarbige Filtrat wird mit Kali gekocht, so lange noch Anilin entweicht; der hierbei entstehende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, etwas mit Wasser ausgewaschen und in verdünnter Weinsäurelösung aufgelöst. Diese Lösung wird filtrirt, auf ein geringes Volumen eingedampft, nochmals filtrirt und dann mittels eines Alkalis niederschlagen.

Das so erhaltene Violin stellt ein schwärzlich purpurfarbiges Pulver dar; nach dem Auflösen in Alkohol und Verdampfen zur Trockne erscheint es als eine brüchige broncefarbige Masse, dem Anilinpurpur ähnlich, aber mit einem mehr kupferfarbigen Scheine. Es ist noch weniger löslich im Wasser, als der Anilinpurpur und gleich diesem unlöslich im Aether und in Kohlenwasserstoffen. Es ist leicht löslich in Alkohol. Seine Lösungen sind veilchenfarbig. Koncentrirte Schwefelsäure löst es zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder die Farbe der Lösungen des unveränderten Violins annimmt.

Die Farbe des Violins wird, wie diejenige des Anilinpurpurs, durch Reduktionsmittel zerstört und durch den Sauerstoff der Luft wieder hergestellt.

Tannin vereinigt sich mit Violin zu einer unlöslichen Verbindung. Mit wenig Bleisuperoxyd b handelt,

geht es in Anilinpurpur über; ein Ueberschuß dieses Reagens verwandelt es in Rosein.

Rosein begleitet den Anilinpurpur stets in geringer Menge. Das Rosein wurde von Greville Williams entdeckt, welcher es mit Hülfe mangansaurer Salze erhielt. Price bereitet es folgendermaßen: Man fügt zu einer kochenden Lösung von 1 Aeq. Anilinsulfat 2 Aeq. Bleisuperoxyd, kocht kurze Zeit, filtrirt die rosenrothe Flüssigkeit, verdampft das Filtrat zu einem kleinen Volumen, filtrirt von dem ausgeschiedenen Harz ab, schlägt den Farbstoff mittels eines Alkalis nieder, wäscht denselben ein wenig aus und trocknet ihn. Der Farbstoff löst sich leicht in Alkohol zu einer schön karminrothen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen einen brüchigen, dunkel gefärbten Rückstand mit schwachem metallischem Reflex läßt. Das Rosein löst sich viel leichter in Wasser, als Anilinpurpur und Violin, aber es ist, gleich diesen, unlöslich in Kohlenwasserstoffen und leichter löslich in sauren, als in neutralen Flüssigkeiten. Koncentrirte Schwefelsäure löst es zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser roth wird. Es bildet mit Tannin eine unlösliche Verbindung. Reduktionsmittel entfärben seine Lösung, wenigstens theilweise.

Die drei eben beschriebenen Farbstoffe sind einander offenbar nahe verwandt, ihre Eigenschaften weichen nur wenig von einander ab.

Fuchsin oder Magenta (oft uneigentlich Rosein genannt). Dieser Farbstoff weicht in seiner Entstehungsweise und in seinen Eigenschaften so sehr von den seither betrachteten ab, daß er offenbar zu einer andern Reihe von Verbindungen gehört, als diese. Das Fuchsin wurde zuerst von Natanson bemerkt, als er die Einwirkung des Aethylenchlorids auf Anilin studirte; später erhielt Hofman es bei der Bereitung des Cyantriphenyl-Diamins durch Einwirkung von Zweifachchlorkohlenstoff auf Anilin.

Verguin war, wie der Verf. glaubt, der erste, welcher es als Farbematerial anwandte und seine Darstellung im Großen lehrte. Fuchsin kann erhalten werden durch Einwirkung reducirbarer Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen und schwacher Oxydationsmittel auf Anilin. Es bildet sich stets bei 170 — 190° C. Bei der Bereitung im Großen werden gewöhnlich die Perchloride des Zinns und des Quecksilbers, sowie die Nitrate des letzteren verwendet.

Darstellung des Fuchsins vermittelst Zinnchlorids. Wasserfreies Zinnchlorid wird unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen einem Ueberschuß von Anilin zugefügt, und die teigige Masse wird allmälig erhitzt, wobei sie sich verflüssigt und eine braune Farbe annimmt. Sobald die Flüssigkeit siedet, nimmt sie eine schwarze Farbe an, erscheint aber in dünnen Lagen gesättigt karminroth. Man erhält die Mischung einige Zeit auf der Siedetemperatur und kocht sie dann mit viel Wasser tüchtig aus. Der Rückstand ist eine feste braune Masse, welche viel Zinn enthält; die Lösung enthält den Farbstoff neben viel salzsaurem Anilin. Man kocht das Filtrat zur vollkommneren Verflüchtigung des freien Anilins, welches sie enthalten mag, und sättigt dann mit Kochsalz. Das Fuchsin scheidet sich alsdann als eine halbfeste goldgrüne Masse ab, während salzsaures Anilin in Lösung bleibt. Der Farbstoff kann durch Digestion mit Benzol, welches ihm eine harzartige Substanz entzieht, gereinigt werden.

Darstellung des Fuchsins mittels salpetersauren Quecksilberoxyduls. Dieses Salz bildet, mit Anilin zusammengestellt, nach einiger Zeit eine weiße teigige Masse. Wird diese vorsichtig auf 170 bis 180° C. erhitzt, so verwandelt sie sich erst in eine braune, später in eine karminrothe Flüssigkeit; der ganze Quecksilbergehalt des Salzes scheidet sich dabei als Metall ab. Das Produkt der Reaktion bildet nach dem Erkalten eine halbfeste, mit Krystallen von salpetersaurem Anilin durchsetzte Masse. Zur Reindarstel-

lung des Farbstoffs entfernt man erst das salpetersaure Anilin mit wenig kaltem Wasser und kocht dann den Rückand wiederholt mit Wässer aus. Die filtrirten Laugen setzen beim Erkalten eine goldgrüne theerartige Substanz ab, welche man nur noch mittels Benzol von einem beigemischten braunen Harze zu befreien hat, um das Fuchsin im festen Zustande zu gewinnen.

Die beiden soeben beschriebenen Processe können als Typen der meisten bis jetzt empfohlenen Darstellungsmethoden des Fuchsins gelten.

Das Fuchsin bildet, frisch gefällt, eine rothe voluminöse Masse, welche zu einem purpurrothen Pulver eintrocknet. Es ist unlösilch im Aether und in Kohlenwasserstoffen, wenig löslich in Wasser und ziemlich löslich in Alkohol. Mit Salzsäure schwach angesäuertes heißes Wasser löst es leicht; ein Ueberschuß von Salz-, oder Schwefelsäure löst es zu einer braungelben Flüssigkeit, aus der es durch Ammoniak wieder unverändert abgeschieden wird. Hierdurch unterscheidet es sich vom Rosein, welches mit starker Schwefelsäure eine grüne Lösung giebt. Das Fuchsin hat einen entschieden basischen Charakter; bei der Darstellung desselben mittels Zinnchlorids erhält man das salzsaure, bei Anwendung von Quecksilbernitrat das salpetersaure Salz. Ueberschüssig zugesetzte Alkalien schlagen das Fuchsin aus den Lösungen seiner Salze nieder, lösen aber zugleich eine beträchtliche Menge desselben zu farblosen Flüssigkeiten auf. Aus diesen kann der Farbstoff durch Sättigen derselben mit Essigsäure und Eindampfen wieder gewonnen werden.

Aus einer alkoholischen Lösung durch Eindampfen zur Trockne erhalten, erscheint das Fuchsin als eine brüchige Masse mit wunderschön goldgrünem metallischen Reflex.

Nach Analysen von Béchamp hat das Fuchsin die Formel $C_{12} H_{12} N_2 O$; das salzsaure Salz ist: $C_{12} H_{12} N_2 O, H Cl$, die Platinverbindung hat die Zusammensetzung: $C_{12} H_{12} N_2 O, H Pt Cl_3$. Die Gegenwart von Sauerstoff in einer Substanz, welche aus sauerstofffreiem

Material erhalten werden kann, ist bemerkenswerth und führt zu der Vermuthung, daß dieselbe ein Hydrat sei von der Zusammensetzung: $C_{12} H_{10} N_2 + H_2 O$.

Diese Vermuthung wird einigermaßen bestätigt durch die Erfahrung, daß Jodanilin beim Erhitzen Fuchsin liefert:

$$2 (C_6 [H_6 J] N) = C_{12} H_{10} N_2 + 2 J H.$$

Jodanilin. Fuchsin.

Freilich ist es schwer einzusehen, warum das Fuchsinhydrat mit Salzsäure und selbst mit dieser und $Pt Cl_2$ sich ohne Elimination von Wasser vereinigt.

Die von Béchamp untersuchte Substanz scheint unkrystallisirbar gewesen zu sein. Vor einiger Zeit hatte der Verf. über 100 Gallonen einer heißen wässerigen Lösung des mit Hülfe von Quecksilbernitrat bereiteten Farbstoffs in Arbeit; diese Lösung setzte beim Erkalten bedeutende Mengen Fuchsins in Gestalt von kleinen Oktaedern ab.

Reduktionsmittel entfärben Fuchsinlösungen; der atmosphärische Sauerstoff stellt ihre ursprüngliche Farbe wieder her. Wenn eine alkoholische Fuchsinlösung mit Schwefelammonium in Berührung gelassen wird, bis sie ganz (oder fast ganz) entfärbt ist und dann der Luft ausgesetzt wird, so nimmt sie ihre Farbe sofort wieder an; hat jedoch die Mischung vorher mehrere Tage gestanden, so dauert es mehrere Stunden, bis die Farbe wieder erscheint. Fuchsin färbt sehr intensiv.

Gerbstoff schlägt aus den Lösungen des Fuchsins und seiner Salze schwer lösliche Verbindungen nieder, Quecksilberchlorid fällt Doppelverbindungen.

Bei der Bereitung des Fuchsins mittels Zinnchlorids, oder Quecksilbernitrats, besonders im letztern Falle, bilden sich neben diesem noch zwei Farbstoffe, ein orange- und ein purpurrother.

Der erstere wird durch Alkalien nicht gefällt, der letztere ist dem Fuchsin sehr ähnlich und schwer von diesem zu trennen.

Das Bleu de Paris entsteht unter ähnlichen Verhältnissen, wie das Fuchsin. Persoz, de Luynes und Salvetat berichten folgendes über seine Darstellung und Eigenschaften:

9 Gramme wasserfreies Zinnchlorid und 16 Grm. Anilin liefern nach 30stündigem Erhitzen auf 180° C. in einer zugeschmolzenen Röhre eine schöne blaue Substanz. Dieses Blau widersteht der Einwirkung von Säuren und wird durch Alkalien dunkler; koncentrirte Lösungen der letzteren verändern dasselbe in Violett. Die Farbe zeigt auch bei künstlicher Beleuchtung ihr volles Feuer und besitzt, auf thierische Fasern aufgetragen, einen Ton, dessen Schönheit nichts zu wünschen übrig läßt.

Der Farbstoff krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in feinen Nadeln, welche dem ammoniakalischen Kupfersulfat ähnlich sehen. Er ist löslich im Wasser, Alkohol, Holzgeist und Essigsäure, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. In koncentrirter Schwefelsäure löst er sich mit Bernsteinfarbe, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung prächtig blau. Chromsäure schlägt den Farbstoff aus seinen wässerigen Lösungen unzersetzt nieder. Chlor und starke Salpetersäure zersetzen ihn. Schweflige Säure und, nach des Verf. Erfahrung, auch Schwefelammonium, entfärben die wässerigen Lösungen desselben nicht. Alkalien und Salze schlagen den Farbstoff aus seinen wässerigen Lösungen nieder.

Anilingrün, oder Emeraldin, entsteht bei Einwirkung von chlorsaurem Kali, oder Eisenchlorid auf eine salzsaure Lösung von Anilin als ein mattgrüner Niederschlag, der beim Trocknen olivengrün wird. Säuren machen die Farbe des Anilingrüns feuriger, aber unglücklicher Weise entsteht nach der Entfernung derselben der ursprünglich matte Ton wieder.

Nitrosophenylin $\Theta_6 H_6 N_2 \Theta$, erhalten durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dinitro-

benzol, könnte wohl als Farbematerial Anwendung finden.

Das Dinitranilin C_6 $(H_5$ $[N O_2]_2)$ N färbt Seide gelb.

Das von Hofmann neuerdings untersuchte Nitrophenylendiamin färbt Seide sehr klar goldgelb.

Die Pikrinsäure, oder Trinitrophenylsäure wurde vor etwa 5 — 6 Jahren von den Herren Guinon, Marnas und Bonnet aus Lyon in die Färberei eingeführt. Die Säure wird im Großen gewöhnlich aus Karbolsäure, oder aus gewissen Gummiharzen dargestellt. Der Verf. hat mit gutem Erfolg die folgende Bereitungsmethode in Anwendung gebracht: Karbolsäure wird erst mit Salpetersäure behandelt, deren spec. Gewicht kleiner, als 1,3 ist, und dann mit stärkerer Säure gekocht, um die Umwandlung in Pikrinsäure zu vollenden. Beim Verdünnen der sauren Lösung fällt die Pikrinsäure nieder; sie kann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Die bei diesem Proceß entwickelten Dämpfe werden zweckmäßig mit Luft gemischt und in Karbolsäure eingeleitet, welche hierdurch theilweise in Nitro- und Dinitrophenylsäure verwandelt wird, Substanzen, welche mit einem geringeren Aufwande an Salpetersäure vollständiger nitrirt werden können, als unveränderte Karbolsäure.

Die von Runge 1834 entdeckte Rosolsäure wurde vor Kurzem im Großen dargestellt und zum Bedrucken von Mousselin angewendet. So viel der Verf. weiß, wurde das Magnesiumsalz mittels Albumins fixirt. Er glaubt kaum, daß der Proceß noch jetzt angewendet wird, da man im Fuchsin eine weit schönere Farbe besitzt. Duppa und er fanden bei der Untersuchung einiger Derivate der Essigsäure, daß beim Erhitzen von Phenylsäure mit Bromessigsäure auf 120° C. zwei Produkte erhalten werden, von welchen das eine die Eigenschaften der Rosolsäure, das andere die der Brunolsäure besitzt. Sie beobachteten auch, daß eine Mischung von

Jod und Phenylsäure mit CH_2O_2, $C_2H_4O_2$, $C_4H_8O_2$, oder $C_5H_{10}O_2$ erhitzt, Rosolsäure, oder wenigstens eine dieser ähnliche Substanz liefert.

Darstellung eines purpurnen und eines blauen in Alkohol löslichen Farbstoffs aus Cinchonin.

Man hat sich in der letzten Zeit sehr bemüht, durch einen Zusatz von Blau zu den unter dem Namen Magenta, Fuchsin etc. bekannten rothen Anilinfarben Purpur hervorzubringen, und einen gewissen Erfolg auf die Weise erzielt, daß man Indigkarmin mit Magentaroth zusammen auf wollene Zeuge druckt. Dieses Verfahren ist aber von beschränkter Anwendbarkeit, weil der Indigo in dem Lösungsmittel des Magentaroths, nämlich in Alkohol, nicht aufgelöst werden kann. Greville Williams weist nun darauf hin, daß man eine solche Substanz, welche man lange Zeit vergeblich gesucht habe, in großer Quantität aus Cinchonin, oder vielmehr aus Chinolin, welches man durch Destillation des Cinchonins mit Aetznatron, oder Kali gewinnt, darstellen könne. Nach seinem Verfahren, welches er jetzt wesentlich verbessert hat, ist es nicht zu kostspielig und mit Vortheil technisch ausführbar. Man kann das Cinchonin, welches fast keine Anwendung findet und in manchen Chininfabriken sich tonnenweise angesammelt hat, mit Vortheil zur Bereitung blauer und purpurner Farbstoffe anwenden, so lange sein Preis nicht über 8 bis 10 Schilling per Pfd. hinausgeht.

Die Quantität von reinem Chinolin, welche das Cinchonin liefert, ist viel größer, als gewöhnlich angenommen wird, und überdieß ist die Ausbeute an Farbstoff aus dem Chinolin sehr groß, was davon herrührt, daß Amyl ($C_{10}H_{11}$) mit in die Verbindung eintritt und dieses ein hohes Atomgewicht hat. Man könnte glauben, daß Jodamyl zu theuer sei, um bei der technischen Erzeugung der Farbstoffe verwendet zu werden,

dieß ist aber nach Williams durchaus nicht der Fall, vorausgesetzt, daß das Jod wieder gewonnen wird, was leicht zu erreichen ist, wenn man die zweite der unten angegebenen Methoden befolgt. Uebrigens wird das Jodamyl wahrscheinlich bald durch das wohlfeilere schwefelsaure Amyloxyd ersetzt werden.

Um den blauen Farbstoff zu bereiten, kocht man 1 Gewichtstheil Chinolin 10 Minuten lang mit 1½ Th. Jodamyl. Die anfangs strohfarbene Mischung wird dabei dunkelröthlich braun und gesteht beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen. Dieses Produkt der Reaktion wird 10 Minuten lang mit etwa 6 Th. Wasser gekocht, worauf man, nachdem die Lösung erfolgt ist, durch Papier filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird in einem emaillirten eisernen Kessel über schwachem Feuer gelinde gekocht und nach und nach mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt. Das Kochen kann mit Vortheil eine Stunde lang fortgesetzt werden, indem man das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch schwache Ammoniaklösung, die man der Flüssigkeit hinzufügt, ersetzt; diese Ammoniaklösung bereitet man aus gleichen Volumen Ammoniak von 0,880 spec. Gewicht und destillirtem Wasser. Nachdem das Kochen eine Stunde lang gedauert hat, läßt man die Flüssigkeit erkalten, wobei der Farbstoff sich fast vollständig niederschlägt, so daß die Flüssigkeit fast farblos wird. Indem man letztere ausgießt (am besten durch ein Filter, um Theile des Farbstoffes, die mit fortgerissen werden, zurückzuhalten), bleibt in dem Kessel eine Masse von harzartigem Ansehen zurück, welche sich in Alkohol leicht auflöst und dabei eine Flüssigkeit von reicher purpurblauer Farbe liefert. Diese Flüssigkeit wird filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt.

Wenn man nicht ein Purpurblau, sondern nur reineres Blau haben will, wendet man folgendes Verfahren an: Die filtrirte wässerige Lösung von jodwasserstoffsaurem Amyl-Chinolin wird, wie zuvor, zum Kochen erhitzt, aber statt mit Ammoniak, mit einer Lösung von

kaustischem Kali versetzt, welche etwa $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts festes Kali enthält. Die Kalilösung wird nach und nach portionenweise eingegossen, bis $\frac{3}{4}$ so viel Kali, als dem in dem angewendeten Jodamyl enthaltenen Jod äquivalent ist, zugefügt wurde. Die Flüssigkeit wird nach $\frac{1}{4}$stündigem Kochen zur Abscheidung des harzigen Farbstoffs filtrirt. Das Produkt ist ein prächtiges Blau, welches kaum ins Röthliche sticht. Indem man der filtrirten Flüssigkeit, während dieselbe gelinde kocht, das letzte Viertel des Kalis hinzufügt, wird eine schwarze Masse niedergeschlagen, welche alles Roth enthält und sonst dem Blau beigemischt geblieben wäre. Diese Masse löst sich leicht in Alkohol und bildet damit eine Flüssigkeit von prächtiger Purpurfarbe, worin aber ein Ueberschuß von Roth ist. Die alkoholische Lösung läßt beim Filtriren eine dunkele Masse zurück, welche sich in Benzin zu einer schönen smaragdgrünen Flüssigkeit auflöst. Dieser grüne Farbstoff entsteht nicht immer, die Erzeugung des blauen und purpurnen Farbstoffes ist dem Verf. aber nie mißlungen.

Was die Ausbeute anbetrifft, so hat der Verf. darüber bei seinen letzten Versuchen folgendes gefunden: Das Cinchonin liefert, mit einem Ueberschuß von kaustischem Natron destillirt, circa 65 Proc. rohes Chinolin, welches außer dieser Basis Lepidin, Kryptidin und noch andere mit Chinolin homologe Verbindungen, außerdem aber Pyrrol und mehrere mit der Pyridinreihe isomerische Basen enthält. Das überdestillirte Wasser enthält Ammoniak und die löslicheren Basen der letzteren Art. Alles Destillat, welches bei der Rektifikation von 390 bis 408° F. an bis zu dem höchsten Grade des Quecksilberthermometers hinauf übergeht, ist zur Darstellung der Farbstoffe verwendbar. Ein Theil des so erhaltenen Gemenges von Basen und $1\frac{1}{2}$ Th. Jodamyl geben 23 Theile blaue Farbe, welche 4 Proc. festen Farbstoff enthält. Ein Volum Magentalilla von der Stärke, in welcher es gewöhnlich im Handel vorkommt, und 2 Vo-

lumen Chinolinblau liefern einen schönen, ins Blaue stechenden Purpur. Von dem Magentafarbstoff kann man aber in manchen Fällen verhältnißmäßig mehr anwenden. Die Farbe auf Wolle, oder Seide wird durch Seife nicht verändert.

Das Azulin, ein sehr schönes blaues Farbematerial, ist vor Kurzem von den Herren Guinon, Marnas und Bonnet aus Lyon in den Handel gebracht. Die Farbe wird aus Steinkohlentheer gewonnen; die Bereitungsweise wird indessen von den Erfindern geheim gehalten.

Das Azulin ist ein amorpher Körper mit kupferfarbigem Reflex. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol. Die Farbe der letztern Lösung ist herrlich blau mit einem Stich ins Rothe. Verdünnte Säuren verändern das Azulin nicht. Koncentrirte Schwefelsäure löst es mit blaurother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird es unverändert gefällt. Seine ammoniakalische Lösung wird durch Schwefelammonium nach und nach gelbbraun gefärbt. Jod zerstört die blaue Farbe des Azulins.

Anwendung der Steinkohlentheerfarben zur Seiden- und Wollfärberei. Um Seide mit Anilinpurpur, Violin, oder Rosein zu färben, vermischt man die alkoholische Lösung der Farbe mit ihrem achtfachen Volum heißen Wassers, das vorher mit Weinsäure angesäuert wurde, und gießt die Mischung in das aus angesäuertem kalten Wasser bestehende Färbebad. Die Seide wird dann (ungebeizt) mit dem Bade in Berührung gelassen, bis sie den richtigen Ton angenommen hat. Wenn ein bläulicher Ton verlangt wird, so setzt man dem Bade etwas Indigschwefelsäure zu, oder man grundirt mit Berliner-, oder anderem Blau.

Das Färben der Seide mit Fuchsin, Pikrinsäure, Chinolinblau und Chinolinviolett ist noch einfacher; es geschieht einfach durch Eintauchen der Seide in kalte, wässerige Lösungen der Farbematerialien. Mit Fuchsin und Pikrinsäure kann etwas Säure angewendet wer-

den, bei Anwendung der Chinolinfarbe ist dieß zu vermeiden.

Das Färben der Seide mit Azulin ist nicht ganz leicht. Der gewöhnlich befolgte Proceß besteht in Folgendem: 1. Eintauchen der Seide in eine Auflösung des Azulins in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, bis die Farbe eine genügende Tiefe erlangt hat. 2. Erhitzen des Bades zum Sieden und abermaliges Einbringen der Seide. 3. Auswaschen der Seide mit Wasser bis zur Entfernung aller Säure. 4. Bearbeiten mit Seifenwasser. 5. Auswaschen und Schönen im Säurebad.

Um Wolle mit Anilinpurpur, Violin, Rosein, Fuchsin und den Chinolinfarben zu färben, taucht man dieselbe in eine verdünnte wässerige Lösung des Färbematerials, welche vorher auf 50 bis 60° C. erhitzt worden ist. Säuren sind wegzulassen.

Anwendung der Steinkohlentheerfarben zum Färben und Drucken von Baumwollenzeugen. Der Anilinpurpur wird nicht nur von thierischen, sondern auch von vegetabilischen Fasern absorbirt. Im letztern Falle widersteht indessen die Farbe der Einwirkung der Seife nicht.

Im Jahre 1857 entdeckten Herr Puller aus Pesth und der Verf. gleichzeitig ein Verfahren, mittels dessen vegetabilische Faserstoffe mit Anilinpurpur seifefest gefärbt werden können. Die Baumwolle wird 1 — 2 Stunden lang in ein Bad von Sumach, Galläpfeln, oder einer andern gerbstoffhaltigen Substanz eingetaucht, dann während einer Stunde in eine verdünnte Lösung von zinnsaurem Natron gebracht, ausgewunden, in ein Säurebad eingetaucht und endlich gewaschen. Die so vorbereitete Baumwolle ist schwach gelb gefärbt; sie entzieht einer ungesäuerten wässerigen Lösung von Anilinpurpur den letztern vollständig. Derselbe Proceß eignet sich auch für Rosein, Fuchsin, Violin und die Chinolinfarben.

Eine andere Methode, Baumwolle dauerhaft mit Anilinpurpur zu färben, besteht im Beizen derselben mit einem basischen Bleisalze und darauf folgendem Eintauchen in eine heiße Seifenbrühe, welcher der Anilinpurpur zuvor beigemischt wurde.

Man kann die Baumwolle auch dadurch mit Anilinpurpur färben, daß man dieselbe durch Eintauchen in Albumin und darauf folgendes Dämpfen mit diesem Stoff überzieht, und sie alsdann wie thierische Faser behandelt.

Das Bedrucken von Kaliko mit Theerfarben geschieht gewöhnlich einfach durch Auftragen einer Mischung der betreffenden Farbe mit Albumin, oder Laktarin und Fixiren im Dampfbad.

Vor Kurzem ist das folgende Verfahren in Anwendung gekommen: Das Zeug wird mit zinnsaurem Natron gebeizt, mit Tannin bedruckt und dann in eine heiße verdünnte und angesäuerte Lösung des Farbstoffs getaucht. Hierbei färben sich die mit Tannin bedruckten Stellen stark, die übrigen nur schwach. Die letzteren werden in der bekannten Weise entfärbt. Beim Aufdrucken von Chinolinfarben ist die Anwendung von Säuren zu vermeiden.

Von den zahlreichen, aus Steinkohlentheer abstammenden Farbstoffen werden gegenwärtig nur vier im Großen angewendet: der Anilinpurpur, das Fuchsin, die Pikrinsäure und das Azulin; der Verf. glaubt indessen, daß einige andere, wie z. B. das Bleu de Paris, bald ihren Weg in die Praxis finden werden. Das Nitrophenylendiamin könnte in der Seidenfärberei Anwendung finden; seine Farbe ist schön und widersteht dem Lichte gut.

Die schönen Chinolinfarben sind leider sehr vergänglich; vor einiger Zeit wurden bedeutende Mengen Seide mit denselben gefärbt; jetzt geschieht dieß nicht mehr, da man gefunden hat, daß die Zeuge durch zwei- bis dreistündige Einwirkung des Sonnenlichtes gebleicht werden.

Anilinpurpur widersteht dem Lichte sehr gut, Fuchsin und Alphaanilinpurpur blassen schnell ab, besonders auf Baumwolle. Azulin und Bleu de Paris halten auf Seide die Einwirkung des Lichtes sehr gut aus. (Quarterly Journ. of the chem. Soc. Bd. 15 durch die Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1861. S. 700 — 713.)

Ueber die Bereitung des Anilins im Großen von Dr. H. Vohl in Bonn.

Die Wichtigkeit, welche in neuester Zeit das Anilin in der Technik erlangte, hat eine Menge Methoden zur Darstellung desselben hervorgerufen. Die Darstellung des Anilins kann man in zwei verschiedene Arten theilen; die eine besteht darin, daß man das fertig gebildete Anilin durch Säuren aus dem Theer extrahirt und dieses Anilinsalz alsdann mit kaustischen Alkalien destillirt; die zweite besteht darin, daß man durch Reduktion des Nitrobenzols Anilin darstellt. Letztere Methode liefert wohl das meiste jetzt im Handel vorkommende Anilin. Die Reduktion des Nitrobenzols kann verschiedenartig ausgeführt werden; man nimmt entweder dazu Schwefelwasserstoff, resp. Schwefelammonium, oder metallisches Eisen und Essigsäure, oder metallisches Zink und Salzsäure, oder endlich nach Fr. Wöhler eine Mischung von arseniger Säure und Kali. Wenn auch die ersteren Methoden in dem Laboratorium im Kleinen ausführbar sind, so verdient jedoch nur die letztere, von Wöhler angegebene, in der Technik Beachtung.

Längere Zeit mit der Darstellung der Anilinfarben beschäftigt, suchte der Verf. auf eine billige und bequeme Weise diese Basis darzustellen und es gelang ihm, eine Methode zu finden, nach welcher man das Anilin im Großen bequem darstellen kann. Seine Methode besteht darin, daß er das Anilin durch Reduktion des Nitrobenzols vermittelst einer alkalischen Traubenzuckerlösung

vornimmt. Es wird in einem Destillirgefäß koncentrirte Kalilauge, oder Natronlauge mit Traubenzucker und Nitrobenzol zusammengebracht. Nach einiger Zeit erhitzt sich die Masse bedeutend, und es treten alsdann Dämpfe von Anilin und Nitrobenzol auf. Man bläst nun, nachdem die Wärme nicht mehr zunimmt, Wasserdampf in den Apparat, wodurch alles Anilin mit den Wasserdämpfen farblos übergeht. Das Destillat giebt man nochmals in die Blase zurück (um die letzten, der Reduktion entgangenen Theilchen von Nitrobenzol in Anilin zu verwandeln) und destillirt wieder vermittelst Wasserdämpfen ab. Da das Wasser eine beträchtliche Menge Anilin gelöst enthält, so muß man, um keinen Verlust zu erleiden, entweder Kochsalz, oder Glaubersalz zu dem Wasser setzen, wodurch alles Anilin sofort abgeschieden wird. Die Angabe von Krieg, daß man überhitzter Wasserdämpfe zur Destillation des Anilins bedürfe, ist unrichtig und grundlos; ein Dampfstrahl von höchstens $1\frac{1}{2}$ Atmosphären Druck reicht hin, das Anilin bis auf das letzte Atom abzublasen. Auch hat der Verf. zur Reduktion des Nitrobenzols den Rohrzukker angewendet, jedoch mit minderem Erfolg. (Polyt. Journ. Bd. 167. S. 457.)

Ueber die Fabrikation des Anilinroths mittels Arsensäure.

Im Großen bereitet man das Anilinroth gewöhnlich in einem Destillirapparat. Wenn man zu dessen Darstellung die Arsensäure benutzt, nämlich in den Destillirapparat 12 Theile Arsensäure, 12 Th. Wasser und 10 Th. Anilin gebracht hat, so muß man nachher den Arsenik wieder wegschaffen. Man erhitzt das erwähnte Gemisch in der Destillirblase anfangs bei gelindem Feuer, wovon die Masse flüssig wird. Bei 120° C. wird dann ein großer Theil des Anilins in Farbstoff verwandelt;

man ist aber besorgt, 160° C. nicht zu überschreiten. Die Dauer einer Operation beträgt 4—5 Stunden.

Um sich in diesem Falle des Arseniks zu entledigen, pulverisirt man das Rohprodukt, behandelt es mit koncentrirter Salzsäure und verdünnt dann mit Wasser. Hernach sättigt man die klare Auflösung mit einem schwachen Ueberschuß von Aetznatron. Der Farbstoff schlägt sich nieder, während der Arsenik im Alkali aufgelöst bleibt. Man wäscht ein, oder zwei Mal mit kaltem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit.

Man kann aber auch das Rohprodukt in Wasser mit einem Ueberschuß von gelöschtem Kalk auflösen und hernach der Flüssigkeit Essigsäure, oder Weinsteinsäure zusetzen, welche den Farbstoff auflöst und den unauflöslichen Arsenik zurückläßt. Alsdann braucht man blos die Flüssigkeit zu filtriren.

Wenn man bei obigem Verfahren zur Erzeugung der Farbe einen Ueberschuß von Anilin anwendet, so erhält man gar kein Resultat, so lange das überschüssige Anilin nicht überdestillirt ist.

Enthält das Anilinroth, oder Anilinviolett Theer, so entledigt man sich desselben am besten in der Weise, daß man den Farbstoff mit Sand vermengt, dann ein wenig heißes Wasser zusetzt und die Flüssigkeit filtrirt.

Es kam öfters vor, daß die Färber sich des Anilinroths nicht bedienen konnten, weil sie das Fuchsin nicht in Freiheit zu setzen wußten, wenn es mit Ammoniak in Verbindung ist; sie verloren so ihre Flüssigkeit. In diesem Falle braucht man aber nur ein wenig Essigsäure zuzusetzen, um die Farbe wieder herzustellen: jede andere Säure würde denselben Zweck erfüllen, manche könnte aber auf den Farbstoff reagiren, wenn man ihre Stärke nicht gehörig berücksichtigt. (Aus dem Teinturier universel durch Bullet. de la soc. d'encour. Dec. 1860. S. 729.)

Ueber die Bereitung des Anilinroths nach Hofmann's Verfahren mittels Zweifach-Chlorkohenstoff.

Ein Handlungshaus in Frankreich, welches dort zuerst ein Patent auf die Bereitung des Anilinroths erhielt, wollte auf Grund desselben das ausschließliche Recht der Fabrikation dieses Farbstoffs beanspruchen, indem es behauptete, daß die von dem Entdecker des Anilinroths, Prof. A. W. Hofmann in London angewendete Darstellungsweise, welche im J. 1858 veröffentlicht wurde (6 Monate früher, als in Frankreich ein Patent auf diesen Farbstoff ertheilt wurde), nur selten gelinge und mit größter Gefahr verbunden sei, daß ferner von der Justiz gewählte Experten den Versuch ohne Erfolg wiederholt hätten.

Dieß veranlaßte die Herren Dollfus-Mieg und Komp., Steinbach-Köchlin u. Komp. und Gebrüder Köchlin die Industriegesellschaft zur Entscheidung der Frage aufzufordern, ob das Hofmann'sche Verfahren so, wie es veröffentlicht wurde, sowohl im Großen, als im Kleinen leicht ausführbar sei:

1) kann man nach Hofmann's Verfahren das Anilinroth ohne Gefahr bereiten, und

2) kann man nach diesem Verfahren das Anilinroth eben so gut im Großen, wie im Kleinen darstellen?

Eine aus 12 Mitgliedern bestehende Kommission des Ausschusses begab sich in das Laboratorium des Prof. der Chemie, Hrn. Schneider, wo in ihrer Gegenwart und mit ihrer Beihülfe folgende Versuche ausgeführt wurden:

A. Elf Glasröhren (Fig. 15) von verschiedenen Durchmessern (um zu sehen, ob der Versuch eben so gut in kleinen, wie in großen Röhren gelinge) wurden zu $\frac{2}{3}$ mit einem Gemisch von drei Gewichtstheilen Anilin und einem Theil Zweifach-Chlorkohlenstoff gefüllt, dann am

Löthrohr zugeschmolzen und im Oelbade nach und nach erhitzt, bis die Temperatur von 170 bis 180° C. erreicht war, auf welcher man sie erhielt, bis die Operation 30 Stunden gedauert hatte.

B. Um nachzuweisen, daß der Druck bei der Einwirkung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs auf das Anilin keine Rolle spielt, gab man beiläufig 400 Gramm des erwähnten Gewichtes von Anilin und Zweifach-Chlorkohlenstoff in einen Glaskolben von 1 Liter Inhalt, über welchem hernach eine Payen'sche Kühlvorrichtung angebracht wurde (Fig. 16). Dieser Kolben wurde in einem Oelbade $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang auf einer Temperatur zwischen 130 und 135° C. erhalten. Es zeigte sich im Innern eine schwache Reaktion, und alle Verflüchtigung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs hörte auf. Der Kolben wurde hernach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang zwischen 170 bis 180° C. erhitzt. Dieser Versuch wurde drei Mal mit gleichem Erfolg wiederholt.

C. In der zweiten Periode dieser Operationen beobachtete man, daß die anfänglich flüssige Masse, welche in den Röhren und im Kolben enthalten war, zunehmend klebriger wurde. Der Inhalt der Gefäße war nach dem Erkalten vollkommen fest und schwärzlichbraun. Als man ihn mit kochendem Wasser behandelte, erhielt man eine saure Flüssigkeit (durch die gebildete Chlorwasserstoffsäure), welche viel chlorwasserstoffsaures Anilin und eine gewisse Menge der von Hofmann erwähnten weißen Base enthielt. Eine neue Behandlung der Masse mit kochendem Wasser, das mit einem Alkali versetzt war, lieferte eine fast farblose Lösung, welche nach dem Filtriren, Abdampfen und Neutralisiren des Alkalis sich in eine stark roth gefärbte Flüssigkeit verwandelte, worin eingetauchte Seidensträhne sich augenblicklich prachtvoll karmoisinroth färbten. Der nach dieser Behandlung mit alkalischem Wasser verbliebene harzige Rückstand enthielt nur noch sehr wenig Farbstoff.

Wenn man, anstatt direkt in dieser wässerigen Lösung zu färben, dieselbe zur Trockne verdampft und den

Rückstand mit Alkohol behandelt, so erhält man eine satt karmoisinrothe Lösung, welche sich eben so gut zum Färben eignet, als die wässerige Lösung, und zur Verwendung für den Zeugdruck hinreichend koncentrirt ist.

Das vollständige Gelingen aller dieser Operationen hatte den Anwesenden bewiesen, daß die Bereitung des Anilinroths nach Hofmann's Verfahren, weit entfernt, ein gefährlicher Versuch zu sein, im Gegentheil eine sehr leichte und einfache Operation ist, welche stets gelingt.

Der Ausschuß erklärte daher einstimmig:

1) daß man nach Hofmann's Verfahren das Anilinroth ohne Gefahr und mit sicherem Erfolge bereiten kann und daß dasselbe die nämlichen färbenden Eigenschaften, wie das käufliche, besitzt;
2) daß der Anwendung des Hofmann'schen Verfahrens im Großen kein Hinderniß entgegensteht, ferner daß man bei Befolgung desselben Verfahrens mit Beihülfe von Payen's Kühlvorrichtung in offenen Gefäßen und folglich ohne allen Druck operiren kann.

Beschreibung der Abbildungen. Fig. 15 zeigt den von Hofmann angewendeten Apparat mit geschlossenen Glasröhren, wobei also unter Druck operirt wird.

Fig. 16 zeigt den abgeänderten Apparat, um mit Beihülfe der Payen'schen Kühlvorrichtung ohne Druck operiren zu können.

Fig. 17 zeigt einen geschlossenen Kessel zur Anwendung des Hofmannschen Verfahrens im Großen.

In diesen Figuren bezeichnet:

A Glaskolben, welcher das Gemisch enthält;
B Schlange von Glas, oder Metall;
C Kühlvorrichtung;
D Rohr zum Speisen mit kaltem Wasser;
E Ueberlaufrohr;
F Gußeiserne Töpfe, mit Oel gefüllt;
G am Löthrohr geschlossene Glasröhren, welche das Gemisch enthalten;

H Platte von Holz;
I geschlossener Kessel, oder Papin'scher Topf, welcher das Gemisch enthält;
J kupfernes Rohr, oben offen, welches das Thermometer aufnimmt.

(Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse T. 32. p. 503.) —

Die Bildung des Rosanilins nach A. W. Hofmann.

Nachdem der Verf. gefunden hatte, daß reines, bei 182° C. siedendes Anilin, mag es durch Destillation des Indigos, oder aus Benzin erhalten worden sein, weder mit Quecksilber, noch mit Zinnsalzen, noch mit Arsensäure Anilinroth erzeugt — welche Beobachtung auch schon Nicholson gemacht hatte, — suchte er die Substanz in dem käuflichen Anilin zu entdecken, welche die Bildung des Rosanilins veranlaßt. Das käufliche Anilin ist kein reines Anilin, was man schon aus den verschiedenen Siedepunkten erkennen kann, und der Verf. hat bemerkt, daß derselbe bei den Sorten, welche sich am besten zur Fabrikation des rothen Farbstoffes eigneten, beträchtlich höher war. Um die langwierigen fraktionirten Destillationen zur Erlangung der verschiedenen Bestandtheile des käuflichen Anilins zu umgehen, studirte der Verf. die Einwirkung der Quecksilber- und Zinnsalze, sowie der Arsensäure auf die Homologen des Anilins, welche er im reinen Zustande besaß. Er prüfte in dieser Beziehung zunächst das Toluidin, welches dem Anilin sehr nahe verwandt und im Anilin des Handels wegen des hohen Siedepunktes desselben wahrscheinlich enthalten ist. Er fand indessen, daß der Farbstoff auch vermittelst des Toluidins nicht dargestellt werden konnte. Er erhitzte hierauf ein Gemenge von Anilin und Toluidin mit Arsensäure und den genannten Salzen und er-

hielt sofort eine ausgezeichnete Farbe, wodurch angedeutet zu werden scheint, daß der rothe Farbstoff den beiden Reihen (der Anilin- und der Toluidinreihe) zugleich angehört.

Der Verf. fügt hinzu, daß es ihm auch gelungen sei, beträchtliche Mengen Toluidin aus dem käuflichen Anilin und aus einer von Nicholson erhaltenen, als sehr geeignet zur Darstellung des Farbstoffes bezeichneten Probe durch Ueberführung in Oxalsäuresalze darzustellen.

Verfahren zur Fabrikation von Anilinviolett und Anilinroth, von Depouilly und Lauth in Clichy bei Paris.

Die Genannten beschreiben das Verfahren, welches ihnen am 27. Juni 1860 in Frankreich patentirt wurde, folgendermaßen:

Um den violetten Farbstoff zu erhalten, behandelt man eine Auflösung von einem Anilinsalz mit einer Auflösung von Chlorkalk; die ersten Tropfen der Chlorkalklösung veranlassen eine violette Färbung, und wenn man fortfährt, von diesem Reagens zuzusetzen, so bildet sich ein dunkelvioletter Niederschlag, welcher den Farbstoff in fast reinem Zustande darstellt.

Man sammelt ihn, wäscht ihn mit schwach gesäuertem Wasser, und wenn das Waschwasser farblos bleibt, sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und läßt ihn abtropfen.

Nachher behandelt man ihn mit einer koncentrirten Säure, z. B. Schwefelsäure, und nachdem die Auflösung bewerkstelligt ist, fällt man das Produkt durch eine große Menge Wasser.

Das erhaltene Produkt ist dann hinreichend rein, um in den Handel gebracht werden zu können. Für die Zwecke der Färberei und Druckerei kann man es in Alkohol, Säuren, oder Wasser auflösen.

Dieses Verfahren besitzt vor demjenigen mit chromsaurem Kali den großen Vortheil, daß in das Produkt nicht eine Menge fremdartiger Substanzen eingeführt wird, welche das Ausziehen des Anilinviolettes sehr schwierig, oder kostspielig machen.

Um den rothen, oder violettrothen Farbstoff zu erhalten, nimmt man, nach den Verfassern, salpetersaures Anilin und erhitzt es auf beiläufig 200° C (In der Praxis wird man einen ziemlichen Ueberschuß von Anilin anwenden müssen, wodurch, nach den Verfassern, die Oxydation gemäßigt werden muß. E. Kopp.)

Nach Verlauf einer gewissen Zeit wird die Masse schön violettroth und kann direkt in den Handel gebracht, oder ausgezogen und als Lösung verkauft werden.

Wenn man röthere Nüancen erhalten will, setzt man dem salpetersauren Anilin eine mehr, oder weniger beträchtliche Menge Anilin (oder essigsaures oxalsaures 2c. Anilin) zu, je nach der beabsichtigten Nüance. **(Rep. de chimie appliquée, Oktober 1860. S. 307.)**

Bereitung einer purpurnen und einer rothen Farbe aus Anilin. Von R. H. Gratrix in Salford.

Um den purpurnen Farbstoff zu erzeugen, fügt man 3 Theile salpetersaures Kupferoxyd, wie es im Handel vorkommt, zu 4 Th. Wasser, rührt gut um und setzt dann nach und nach 1 Th. Anilin hinzu, indem man ebenfalls während des Zusatzes und nach demselben umrührt. Nachdem die Mischung 24 Stunden lang gestanden hat, wird sie filtrirt und das Filtrat sodann etwa 2 Stunden lang gekocht. Man bringt sie darauf wieder auf ein Filter und wäscht die Masse auf demselben so lange mit Wasser aus, als dasselbe noch eine reine Purpurfarbe zeigt. Durch Anwendung von heißem Wasser, oder Zusatz von Weinsteinsäure kann die

Ausziehung des Farbstoffs beschleunigt werden. Man kann den so ausgezogenen Farbstoff entweder direkt zum Färben, oder Drucken benutzen, oder ihn durch bekannte Mittel niederschlagen und nachher in Alkohol, oder Essigsäure auflösen.

Um einen rothen Farbstoff zu erzeugen, soll man 5 Th. Anilin mit 4 Th. salpetersaurem Antimonoxyd vermischen und die Mischung bis 180° F. (82° C.) erhitzen. Die Flüssigkeit wird nachher abgegossen und etwa 10 Minuten lang bis 370° F. (188° C.) erhitzt. Der Farbstoff wird dann durch geeignete Lösungsmittel aus der Masse ausgezogen. Statt der Antimonverbindung kann man auch salpetersaures Nickeloxyd anwenden. (London Journal. Julius 1861. S. 28.)

Erzeugung von Farben aus Anilin nach H. Medlock und J. C. Hughes.

1) Nach Medlock, welcher sich sein Verfahren am 18. Januar 1860 in England patentiren ließ, vermischt man Anilin mit trockner Arsensäure und läßt die Mischung einige Zeit stehen, oder erhitzt sie, bis sie eine reiche Purpurfarbe annimmt. Dann fügt man kochendes Wasser hinzu und läßt die Mischung erkalten, worauf die Flüssigkeit filtrirt wird. Die filtrirte Flüssigkeit enthält einen rothen Farbstoff, wogegen ein theerartiger Körper auf dem Filter bleibt. Dieser Körper wird in Alkohol, oder Holzgeist gelöst und liefert dadurch eine Purpurfarbe. Diese Farbstofflösungen können beim Färben zugleich angewendet werden, indem man sie, je nach Umständen, koncentrirt, oder verdünnt. Wenn man die Mischung von Anilin und Arsensäure nach dem Erhitzen kalt werden läßt, so verdickt sie sich zu einer teigartigen Masse. Man kann auch diese Masse verwenden, indem man sie mit kochendem Wasser vermischt und weiter in beschriebener Art verfährt. Bei der Behandlung des Anilins mit Arsensäure verwendet man von der letztern

am besten die Hälfte vom Gewicht des Anilins. (Rep. of pat. invent. Oktober 1860. S. 293.)

2) Hughes ließ sich am 24. Januar 1860 folgendes Verfahren als Mittheilung in England patentiren: Man vermischt in einem Destillirapparat Anilin mit Salpetersäure, und zwar in dem Verhältniß von 200 Th. Anilin auf 65 Th. Salpetersäure von 1,360 specif. Gewicht. Die Mischung wird auf 300 bis 400° F. (149 — 204° C.) erhitzt. Das Anilin, welches dabei mit dem Wasser überdestillirt, wird gesammelt und bei der nächsten Operation wieder benutzt. Nachdem alles Wasser übergegangen ist, erhält man das Produkt noch etwa 1 Stunde lang im Kochen, wobei es zu einem dunkelrothen Syrup wird. Man gießt es dann in ein geeignetes Gefäß, fügt ein wenig Wasser hinzu, neutralisirt mit Sodalösung und wäscht nachher mit Wasser, bis dasselbe farblos, oder schwach roth abfließt. Das Produkt wird dann in der Wärme getrocknet, worauf es zur Anwendung fertig ist. Es enthält jedoch, außer dem rothen Farbstoff, einen harzigen Körper von braunvioletter Farbe, den man auf folgende Art entfernen kann. Man erhitzt 20 Theile reinen Wassers zum Kochen, fügt demselben während des Kochens 1 Th. des Produktes hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort und entfernt die dabei sich ausscheidende harzige Masse durch Abschäumen. Wenn kein Harz mehr an der Oberfläche erscheint, filtrirt man die Lösung durch eine Schicht von Sand, worauf sie beim Erkalten grüne, metallisch glänzende Krystalle absetzt. Das Wasser wird von demselben abgegossen und bei der nächsten Operation wieder verwendet. Der Farbstoff wird bei der Anwendung nach Umständen in Wasser, oder Essigsäure, oder in Alkohol aufgelöst. (Rep. of pat. invent. Oktob. 1860. S. 310.)

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Anilin, von M. J. Stark in Norwich.

Man vermischt Anilin mit seinem gleichen Gewicht Salzsäure, verdünnt die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wasser und behandelt sie sodann mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz. Von dem letztern wendet man eine gleiche Gewichtsmenge an, wie von Anilin, und löst sie in der zehnfachen Menge Wasser auf. Dieser Lösung fügt man die saure Anilinlösung hinzu, worauf die Mischung nach und nach bis zum Kochen erhitzt und 2 — 3 Stunden, oder länger gekocht wird. Nach hinreichendem Kochen läßt man die Mischung erkalten, sondert den entstandenen blaugrauen Niederschlag durch Dekantiren, oder Filtriren von der Flüssigkeit ab und wäscht ihn 1 Mal, oder 2 Mal mit Wasser. Man bringt darauf diesen Niederschlag, während er noch feucht ist, mit einer Auflösung von 1 Th. Weinsteinsäure in 2 Th. Wasser zusammen und kocht ihn damit eine, oder mehrere Stunden lang. Die saure Flüssigkeit, welche nun den Farbstoff aufgelöst enthält, wird dann abfiltrirt. Das Kochen des Niederschlags mit Weinsteinsäurelösung wird nöthigenfalls nochmals wiederholt.

Die erhaltene saure Lösung des Farbstoffs kann als solche zum Färben verwendet werden, der Patentträger behandelt sie aber gewöhnlich in folgender Art: Man vermischt sie nach dem Erkalten bis zur Neutralisation, oder bis zur schwach basischen Reaktion mit Ammoniak, wodurch der Farbstoff niedergeschlagen wird, den man sodann durch Dekantiren, oder Filtriren von der Flüssigkeit trennt. Man löst diesen Niederschlag nachher in Holzgeist auf, wodurch man eine sehr beständige, prächtig purpurne Flüssigkeit erhält. Der Patentträger nennt diese Farbeflüssigkeit, oder den darin enthaltenen Farbstoff Tyralin.

Durch Abänderung der Mengenverhältnisse der Materialien kann man verschiedene Nüancen erzielen.

Die von dem graublauen Niederschlag abfiltrirte Blutlaugensalzlösung kann noch Anilin enthalten. Um dieses ebenfalls zu benutzen, fügt man der Lösung noch etwas Blutlaugensalzlösung hinzu und kocht, worauf noch eine fernere Portion des graublauen Niederschlags entsteht, den man in angegebener Weise behandelt. (Rep. of pat. inv. Decbr. 1861. S. 475.)

Bereitung eines Farbstoffs aus Anilin durch Behandlung desselben mit einem Quecksilbersalze, nach Thomas Dix Perkin.

Man fügt zu Anilin, oder einer der analogen Verbindungen (Anilin aber verdient den Vorzug, weil es am leichtesten zu erhalten ist und die schönste Farbe zu geben scheint) salpetersaures, basisch salpetersaures, schwefelsaures, oder salpetrigsaures Quecksilberoxyd, oder Quecksilberoxydul, indem man dafür sorgt, daß das angewendete Salz ganz frei von Wasser sei; das Salz wird allmälig hinzugefügt, bis keine Farbenveränderung mehr hervorgebracht wird. Der Patentträger giebt dem basisch salpetersaurem Quecksilber vor den übrigen genannten Salzen den Vorzug und verwendet es im Verhältniß von 6 — 8 Theilen auf 10 Th. Anilin. Die Mischung wird erhitzt, am besten in einem Oelbade, und kochen gelassen, wobei metallisches Quecksilber sich ausscheidet. Man setzt das Kochen fort, bis die ölige Mischung eine bläulichrothe Farbe annimmt; die Flüssigkeit wird dann, wenn sie noch heiß ist, abgesondert und zum Erkalten hingestellt, wobei sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man kann die ölige Masse, oder den Farbstoff in diesem Zustande in den Handel bringen; das Farbebad bereitet man daraus durch einfaches Kochen in Wasser. Es ist jedoch vorzuziehen, die ölige Masse mehrere Male mit Wasser zu kochen, bis keine

Farbe mehr daraus aufgelöst wird, die wässerigen Lösungen zu filtriren und erkalten zu lassen, wobei sich ein großer Theil des Farbstoffs daraus absetzt und der noch aufgelöste Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz ebenfalls fast vollständig abgeschieden wird. Der so niedergeschlagene Farbstoff wird gesammelt und in Alkohol, oder Holzgeist aufgelöst, in welcher Form er für die Färberei und Druckerei sehr geeignet ist. (Lond. Journ. Julius 1860. S. 29.)

Verfahren zur Gewinnung von Farbstoffen aus Anilin, als Mittheilung in England patentirt für R. A. Brooman.

Nach einem am 27. Okt. 1859 für Brooman in England patentirten Verfahren behandelt man Anilin mit wasserfreiem Titanchlorid, mit Quecksilberchlorid, oder mit Zinnbromid, oder Zinnjodid, indem man die Mischung zum Kochen erhitzt. Dabei entsteht, welches Mengenverhältniß man auch nehmen mag, ein rother Farbstoff; das beste Resultat erhält man aber bei dem Verhältniß von 1 Aeq. Anilin auf eine solche Menge der andern Verbindungen, daß darin 1 Aeq. Chlor, Brom, oder Jod enthalten ist. Man kann auch einen rothen Farbstoff darstellen, indem man eine Mischung von Anilin mit wasserhaltigem trocknen Zinnchlorid zum Kochen erhitzt; dasselbe wird so lange fortgesetzt, bis die Mischung schön roth geworden ist. Man läßt dann erkalten und kocht die Masse mit Wasser, wobei man eine braune Lösung erhält, in welcher der Farbstoff mit Salzsäure verbunden ist. Aus dieser Lösung wird der Farbstoff sodann durch ein kohlensaures Alkali, oder eine kohlensaure Erde (oder auch durch ein phosphorsaures, essigsaures, oder weinsteinsaures Salz) abgeschieden. Sobald das Salz zugesetzt worden ist, erhält die Lösung eine schöne rothe Farbe und setzt beim Koncentriren den Farbstoff in festem Zustande ab, welcher sodann durch

Filtriren abgesondert und nachher in Wasser, oder einer andern Flüssigkeit aufgelöst wird, worauf er als rother Farbstoff für die Färberei und Druckerei verwendbar ist. Das Verhältniß, welches das beste Produkt liefert, ist: 4 Th. Anilin auf 3 Th. wasserhaltiges trockenes Zinnchlorid. Statt Anilin kann man bei diesem Verfahren auch Toluidin, oder Cumidin anwenden.

Man kann ferner einen rothen Farbstoff darstellen, indem man Toluidin, oder Cumidin mit wasserfreiem Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, oder Kupferchlorür zum Sieden erhitzt. Nachdem dieß einige Minuten lang gedauert hat, wird die Mischung roth. Man kocht sie dann mit Wasser und filtrirt heiß, worauf die Flüssigkeit zum Rothfärben geeignet ist. Der rothe Farbstoff kann aber auch durch Zusatz von kohlensaurem Alkali, oder einer kohlensauren Erde, oder durch Zusatz eines phosphorsauren, essigsauren rc. Salzes niedergeschlagen werden. (Rep. of patent. inv. Aug. 1860. S. 112.)

Am 28. Nov. 1859 nahm Brooman in England ein Patent auf ein Verfahren der Erzeugung eines rothen Farbstoffs aus Anilin, Toluidin, Cumidin, oder Xylidin durch Erhitzen dieser Stoffe mit schwefelsaurem Zinn-, oder Quecksilberoxyd, Zinnfluorid, Quecksilberfluorid, salpetersaurem Uranoxyd, salpetersaurem Eisenoxyd, Quecksilberbromid, Zinnbromid rc. Man wendet den einen, oder den andern dieser Stoffe an, und zwar am besten im Verhältniß von 3 Th. auf 4 Th. Anilin, Toluidin rc. Aus dem Produkt stellt man durch Vermischen mit kochendem Wasser das Färbebad her, in welchem die Faserstoffe in gewöhnlicher Manier gefärbt werden. Wenn eine koncentrirte Lösung nöthig ist, behandelt man die Masse mit Alkohol, Holzgeist, oder Essigsäure. Die Farbe wird auf Seide, oder Wolle ohne Mordant, oder mit den gewöhnlichen Mordants, Mineralsäuren ausgenommen, fixirt; um sie auf Baumwolle fixiren zu können, muß man diese zuvor albuminiren,

oder mit Oelbeize, wie für Türkischroth, präpariren. (Lond. Journ. Aug. 1860. S. 87.)

Erzeugung von Farbstoffen aus Anilin mittels Jod nach Charles L. Smith.

Der Genannte ließ sich am 3. December 1859 als Mittheilung ein Verfahren in England patentiren, aus Anilin, Toluidin, oder andern ähnlichen Stoffen durch Einwirkung von Jod einen rothen Farbstoff zu erzeugen. Dabei wird entweder freies Jod, oder ein geeignetes Jodmetall, und zwar Quecksilberjodid angewendet. In ersterem Falle nimmt man am besten zwei Theile Anilin auf 1 Th. Jod, von Quecksilberjodid, wenn dieß in Anwendung kommt, wird natürlich entsprechend mehr genommen. Die Mischung von Anilin mit Jod, oder Jodquecksilber wird gekocht, bis ihre Farbe die verschiedenen Töne von Braun und Dunkelroth durchlaufen hat und prächtig hellroth geworden ist. Durch Zusatz von ein wenig Salzsäure kann man diesen Erfolg befördern. Man bringt die Masse nachher mit heißem Wasser zusammen und kocht in mehreren Wässern, bis alles, oder nahezu alles, gelöst ist. Die Lösung wird heiß filtrirt und dann erkalten gelassen, wobei die Hauptportion des Farbstoffs sich abscheidet. Durch Zusatz von Kochsalz gewinnt man aus der Flüssigkeit den Rest. Der ausgeschiedene Farbstoff wird gesammelt und getrocknet, oder in Holzgeist, oder Weingeist wieder aufgelöst. Der gewöhnlich aus Anilin bereitete purpurne, oder violette Farbstoff kann auch in einen rothen verwandelt werden, indem man ein wenig Jod, oder Quecksilberjodid darauf wirken läßt. (Lond. Journ. August 1860. S. 96.)

Anilinroth nach E. Delvaux.

Erhitzt man ein Gemenge von gleichen Aequivalenten trocknem Chlorwasserstoff-Anilin und Anilin 6 — 8 Stunden lang bei ungefähr 150° C., so bildet sich eine bestimmte Quantität Fuchsin (in diesem Falle chlorwasserstoffsaures Rosanilin), welches man durch Wasser ausziehen kann. Man erreicht denselben Zweck, wenn man Salzsäure und Anilin mischt und erhitzt; nachdem das Wasser verjagt ist, bildet sich der rothe Farbstoff. In gleicher Weise erzeugt ein jedes Anilinsalz die entsprechende Rosanilinverbindung; das schwefelsaure Anilin wird schon beim Erhitzen für sich auf 200 — 220° C. dunkelviolett und bildet schwefelsaures Rosanilin.

Eine eigenthümliche Methode, vermittelst welcher der Verf. beträchtliche Mengen des Farbstoffs darstellen konnte, besteht darin, das trockne chlorwasserstoffsaure Anilin mit Sand (oder andern ähnlichen Substanzen, als Flußspath, Kieselsäure u. s. f.) zu mischen, 3 Stunden lang bis 180° C. zu erhitzen und hierauf die Masse mit Wasser auszuziehen. Die größte Ausbeute, selbst bei Anwendung von niedriger Temperatur, erhielt der Verf. jedoch, wenn er die oben angegebene Darstellungsweise mit dieser letztern vereinigte. Er empfiehlt daher folgendermaßen zu operiren: Man mengt 1 Aeq. trocknes chlorwasserstoffsaures Anilin mit seinem zehnfachen Gewicht an trocknem Sand und mit 1 Aeq. Anilin, erhitzt das Gemenge 15 Stunden bei 110 — 120° (oder 5 bis 6 Stunden bei 150°, oder 2—3 Stunden bei 180° C.) und behandelt die Masse dann mit kochendem Wasser, welches das Fuchsin (chlorwasserstoffsaures Rosanilin) auszieht. Der Rückstand ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol; er enthält noch eine gewisse Menge Farbstoff, die sich nicht durch Wasser ausziehen, wohl aber durch Behandlung mit Alkalien (Ammoniak, Kalk, Natron) vollständig gewinnen läßt. Sättigt man die erhaltenen alkalischen Lösungen mit Säure, so wird die

anfangs farblose Flüssigkeit roth gefärbt. (Compt. rendus. T. 56. p. 446.)

Ueber die Wirkung der Jodsäure auf das Anilin, von C. Lauth.

Die Jodsäure wirkt sehr stark auf das Anilin und giebt, je nach ihrer Koncentration, sehr verschiedene Produkte. Gießt man Anilin tropfenweise auf Jodsäure von Syrupskonsistenz, so entsteht eine prachtvolle blaue Farbe von großer Lebhaftigkeit; die Masse erhitzt sich nach und nach und in einem gewissen Zeitpunkte erfolgt eine sehr kräftige Einwirkung, wobei sich Dämpfe von Jod und Anilin entbinden; als Rückstand bleibt nur eine poröse Kohle, ähnlich derjenigen, welche man erhält, wenn man salpetersaures Anilin zu lange erhitzt.

Wenn man diese Jodsäure von Syrupkonsistenz mit ihrem 4 — 5fachen Volumen Wasser verdünnt und Anilin hineingießt, so bekommt das Gemisch fast augenblicklich eine sehr dunkle und sehr reine violette Farbe. Erhitzt man dieses Gemisch, so wird die violette Nüance nach und nach röthlicher und endlich rein roth.

Wenn man hingegen einer sehr verdünnten Auflösung von Jodsäure Anilin zusetzt, so bemerkt man in der ersten Zeit keine Veränderung; nach Verlauf einiger Stunden ist aber die Flüssigkeit schon in der Kälte sehr schön roth geworden, und die Wände des Gefäßes sind mit einer dunkelgrünen harzartigen Substanz überzogen. Dieses Anilinroth zeigt das charakteristische Verhalten, daß es durch die Säuren seine Nüance nicht verändert und durch die Alkalien in Gelb übergeht.

Die Wirkung des jodsauren Kalis auf das salzsaure Anilin ist eben so interessant. Gießt man eine Auflösung von jodsaurem Kali in eine Auflösung von salzsaurem Anilin, so bemerkt man, daß nach einigen Minuten die farblose Flüssigkeit violett wird; die Farbe wird dann

intensiver, und bald scheint das Gemisch schwarz. Wenn man in diesem Zeitpunkte erhitzt, so verschwindet die violette Farbe und wird durch eine rothe Nüance ersetzt.

Die Jodsäure übt also auf das Anilin eine sehr merkwürdige Wirkung aus; sie vereinigt in sich allein alle Eigenschaften der Oxydationsmittel, welche man bisher angewandt hat; sie gestattet, Blau, Violett, Roth und Grün zu erzeugen.

Der Verf. theilt noch ein neues Verfahren zur Bereitung von Anilinroth mit. Wenn man ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Zinnchlorür erhitzt, so erfolgt eine ziemlich heftige Einwirkung; die Masse verdickt sich und wird sehr dunkelbraun; wenn man in diesem Zeitpunkte die Wirkung unterbricht und das Produkt mit kochendem Wasser behandelt, so erhält man eine prachtvoll purpurrothe Auflösung, welche alle Reaktionen des Fuchsins zeigt.

Das Zinnchlorür wirkt jedoch an sich nicht auf das Anilin; eben so wenig verwandelt es das Nitrobenzol in Fuchsin. Es wirkt somit nur auf das Gemisch von Nitrobenzol und Anilin. (Aus dem Rep. de Chim. appl. durch das polyt. Journal.)

Ueber neue Anilinfarben, von W. Croßley.

Wenn Anilin, mit Schwefelkohlenstoff vermischt, einige Tage stehen gelassen wird, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es entsteht ein rahmfarbiger Körper von fettigem Ansehen. Wenn man demselben ein wenig rauchende Salpetersäure hinzufügt, so entsteht eine schön karmoisinrothe Substanz, zugleich aber auch ein schmutzigbrauner Körper. Der Verf. hat kein gutes Verfahren aufgefunden, beide zu trennen. Wenn aber eine Portion zunächst durch Kochen in Alkohol aufgelöst und dann vorsichtig tropfenweise rauchende Salpetersäure zugesetzt wird, so entsteht eine karmoisinrothe Flüssigkeit, welche Wolle, Seide und Baumwolle ohne weiteres

färbt, welche Färbung jedoch noch leichter erfolgt, wenn die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert ist. Wenn man andererseits die vorerwähnte fettige Substanz in Benzin auflöst und in dieser Lösung mit Salpetersäure behandelt, so erhält man eine Flüssigkeit, mit welcher Citrongelb gefärbt werden kann. Wenn man die Lösung in Alkohol, oder in Benzin vor dem Zusatz der Salpetersäure erkalten läßt, so scheiden sich viele klare Krystalle aus. (Chim. News vom 12. Oktober 1861.)

Ueber die Erzeugung des Fuchsins, oder Anilinroths, einer neuen organischen Basis, von A. Béchamp.

Im Jahre 1859 nahmen die Gebrüder Renard und Franc, Färber und Fabrikanten chemischer Produkte in Lyon, ein Patent auf die Fabrikation und Anwendung eines neuen rothen Farbstoffs, welchen sie Fuchsin, oder Anilinroth nannten. Sie erhielten denselben, indem sie auf Anilin bei Siedhitze verschiedene Sauerstoff- oder Haloidsalze von Metallen, und zwar namentlich Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, die Bromide, Jodide und Fluoride derselben Metalle, die schwefelsauren, salpetersauren, oder chlorsauren Salze von Quecksilber, Silber, Eisenoxyd ꝛc., überhaupt Verbindungen, welche leicht zu einer niedrigeren Oxydations-, Chlorirungs- ꝛc. Stufe, oder zu Metall reducirt werden, wirken ließen.

Die Gebrüder Renard fabriciren seit Beginn des Jahres 1858 das Anilin nach dem von dem Verf. vor einigen Jahren angegebenen Verfahren (nämlich durch Behandlung von Nitrobenzol mit Eisenfeile und Essigsäure), früher zur Bereitung des Anilinvioletts und nachher zur Darstellung des rothen Farbstoffs, oder des Fuchsins. Sie haben den Verfasser zur chemischen Untersuchung des Fuchsins veranlaßt. Da die bei der Bildung desselben stattfindende Reaktion neu ist, so mußte

der Verf. sich namentlich folgende drei Fragen stellen: 1) Erfolgt die Reaktion mit, oder ohne Gewichtsverlust? 2) Wird die Basis der angewendeten Metallsalze reducirt, oder nicht? 3) Hat die Säure, oder überhaupt der elektronegative Bestandtheil derselben, einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Produkts? Der Verf. beantwortet nun diese Fragen auf Grund seiner Versuche folgendermaßen:

1) Die Reaktion erfolgt in allen Fällen ohne Gewichtsverlust. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die Materialien vor und nach der Reaktion zu wägen.

2) Das Metallsalz, oder seine Basis wird immer reducirt. In einer nächstens der französischen Akademie zu übergebenden Abhandlung wird der Verf. nachweisen, daß nur diejenigen Metallsalze, welche reducirbar sind, mit Anilin eine rothe Farbe entwickeln, und daß das Salz wirklich zu einem niedern Grade der Oxydation, Chlorirung 2c., oder zu Metall reducirt wird.

3) Die Säure des Metallsalzes ist bei der Bildung des Fuchsins nicht direkt von Einfluß, wie in der Abhandlung des Verf. näher nachgewiesen wird.

Der Verf. hat in seiner Abhandlung beschrieben, in welcher Weise man das Fuchsin entweder aus dem durch Behandlung des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, oder aus dem durch Behandlung des Anilins mit Zinnchlorid erzeugten Produkt im reinen Zustande darstellen kann. Es ist eine in Wasser wenig lösliche organische Basis. In hydratischem Zustande ist es dunkelroth. In reinem Zustande, wie man es aus der alkoholischen Lösung durch Niederschlagen mit Aether erhält, bildet es nicht krystallisirte metallglänzende Blättchen. Seine wässerige Lösung ist roth; es löst sich mit derselben Farbe in Alkohol, Holzgeist und Aceton. Es bildet unkrystallisirbare Salze, deren Lösungen im neutralen Zustande roth, bei freier Säure dagegen gelb sind. Schweflige Säure entfärbt nach und nach seine

Lösung, beim Verdampfen in gelinder Wärme kommt die rothe Farbe aber wieder zum Vorschein. Das Fuchsin hat entweder die Formel $C_{24} H_{10} N_2 O_2$, oder die Formel $C_{24} H_{12} N_2 O_2$, was der Verf. noch unentschieden läßt. (Compt. rend. T. 50. p. 870.)

Harzfreies, in Wasser leicht lösliches Fuchsin.

Die chemische Fabrik von Dahms und Barkowsky in Berlin (Köpnickerstraße Nr. 112), eine der deutschen Fabriken, welche sich zuerst mit der Darstellung von Anilinfarbstoffen beschäftigt und darin bekanntlich Vorzügliches producirt hat, hatte es sich in letzterer Zeit zur Aufgabe gemacht, ein völlig harzfreies, in Wasser leicht lösliches Fuchsin herzustellen, welches sich gleichzeitig durch seine Billigkeit auszeichnen sollte. Diese Aufgabe ist genannter Fabrik nun vollständig gelungen. Der Farbstoff ist in Syrupkonsistenz und braucht nur mit heißem Wasser gemischt zu werden, um dann sofort zum Färben verwendet werden zu können. Die erzielte Farbe ist brillant und die Ergiebigkeit des Farbstoffes dem Preise nach äußerst zufriedenstellend. Er eignet sich namentlich auch für große Druckereien, weil er direkt dem Verdickungsmittel zugemischt werden kann. Der Preis ist per Pfund 3½ — 4 Thaler, je nach der gestellten Quantität.

Wir können nicht umhin, auf ein anderes Fuchsinpräparat derselben Fabrik aufmerksam zu machen. Es ist dieß ein rohes Fuchsin zu dem Preise von 3 Thlr. per Pfd. Mit 1 Pfd. dieses Farbstoffes lassen sich 30 Pfd. Wolle dunkel Magenta, oder 100 Pfd. Alpenrosa färben. Für Viele dürfte dieser Farbstoff seiner bedeutenden Ergiebigkeit, resp. Billigkeit wegen von großem Werthe sein. (Deutsche Musterzeitung.)

Bereitung eines neuen rothen und blauen Farbstoffs aus der Phenylsäure von Guinon-Marnas und Bonnet.

Der rothe Farbstoff, den die Verf. mit dem Namen Päonin bezeichnen, wird dadurch erhalten, daß man ein Gemenge von 10 Kilogr Phenylsäure mit 4—8 Kilogramm Oxalsäure und 3 — 6 Kilogr. Schwefelsäure erhitzt, bis sich der Farbstoff genügend gebildet hat, was man an der Färbung und Konsistenz der Mischung erkennt. Nach beendigter Reaktion wäscht man mit kochendem Wasser, um die überschüssige Säure zu entfernen; die zurückbleibende, kantharidengrün reflektirende Substanz wird getrocknet und gepulvert. Um die Dauerhaftigkeit dieses Farbstoffs zu vermehren, erhitzen die Verf. ein Kilogr. desselben mit 2,5 Kilogr. Ammoniakflüssigkeit des Handels in einem vollkommen geschlossenen Apparat 3 Stunden lang bis auf eine Temperatur von höchstens 150°. Dabei löst sich die Substanz in dem Ammoniak auf, und aus dieser Lösung erhält man den modificirten Farbstoff als tiefrothen Niederschlag. Dieser Farbstoff dient zur Rothfärbung von Seide, Wolle und andern Gewebstoffen.

Um den blauen Farbstoff, Azulin genannt, zu bereiten, mengen die Verf. 5 Th. des rohen, oder des mit Ammoniak behandelten Päonins mit 6 — 8 Theilen Anilin und erhitzen diese Mischung bis nahe zum Sieden; die erhaltene blaue Materie reinigen sie durch Waschen mit erwärmtem Steinkohlentheeröl und kaustischem Alkali, und schließlich mit angesäuertem heißem Wasser. Der hierauf getrocknete Farbstoff zeigt einen goldnen Farbereflex; seine Lösungen in Alkohol, Holzgeist 2c. können direkt zum Färben und Drucken verwendet werden. (Rep. de Chimie appliq. December 1862. S. 450.)

Anilingelb.

Unter den sekundären Produkten, die beim Proceß der Anilinrotherzeugung gebildet werden, ist es Nicholson gelungen, einen gelben Farbstoff von großer Schönheit zu isoliren, welcher Seide und Wolle prächtig goldgelb färbt. Der Farbstoff selbst ist eine organische Base, sehr nahe verwandt mit Rosanilin, aber sowohl er, als seine Salze charakterisiren sich auf gleiche Weise durch eine gelbe Farbe. Das Chrysanilin, wie man es genannt hat, unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung vom Rosanilin durch mangelnde zwei Atome Wasserstoff. Indem er mit nascirendem Wasserstoff auf Rosanilin, oder seine Salze wirkte, so erhielt Hofmann eine dritte Base, die im freien, wie im verbundenen Zustande ganz farblos war und die er deshalb Leukanilin nannte. Wir haben somit folgende Reihe:

Chrysanilin	$C_{20}\ H_{17}\ N_3$
Rosanilin	$C_{20}\ H_{19}\ N_3$
Leukanilin	$C_{20}\ H_{21}\ N_3$.

Ueber zwei neue, aus Phenylsäure dargestellte Farbstoffe, von Dr. R. Schmidt, Civilingenieur in Berlin.

Schmidt berichtet über zwei neue Farbstoffe, die, in Frankreich zuerst nach einer neuen Methode hergestellt, jetzt auch von Hrn. Th. Würtz in Leipzig fabricirt werden und dem diese Erfindung in den meisten Staaten Deutschlands patentirt wurde, nämlich einen blauen Farbstoff, das Azurin, und einen rothen Farbstoff, das Korallin. Nach den dem Verf. zugekommenen Mittheilungen eignet sich das Azurin sowohl für den Druck, als zum Färben der Wolle und Seide. Das blaue Azurin zeichnet sich besonders dadurch höchst vortheilhaft aus, daß es auch bei Licht als ein schönes

Blau erscheint, während dieß bei dem Anilinblau nicht der Fall ist, da dieses, bei Licht besehen, entweder grau, oder violett erscheint. Das **Korallin** eignet sich eben so für Druck, als auch zum Färben der Wolle und Seide und liefert ein Scharlachroth, welches eben so schön, als das aus Cochenille, aber bedeutend billiger ist. Einen Hauptvortheil bietet **Korallin** bei allen Wollstoffen, die gewalkt werden müssen. Bekanntlich trübt das Walken die aus Cochenille gefärbten Farben ungemein; das mit Korallin gefärbte Scharlach ändert sich in keiner Weise, wenn die Stoffe mit Thon, oder Seife gewalkt werden, was dasselbe zu einem sehr wichtigen Farbstoff für Wollfärberei macht. (Polyt. Journ. Bd. 166. S. 318.)

Darstellung einer grünen und blauen Farbe (Emeraldin und Azurin) aus Anilin.

Die Herren F. C. **Calvert** und Karl **Lobe** und S. **Clift** in Manchester ließen sich am 11. Juni 1860 in England ein Verfahren patentiren, aus Anilin und den mit demselben homologen Körpern eine grüne Farbe zu erzeugen. Das Patent umfaßt zugleich die Umwandlung der grünen in eine blaue Farbe. Die Patentträger nennen den grünen Farbstoff **Emeraldin** und den blauen **Azurin**, scheinen jedoch diese Farbstoffe nicht für sich dargestellt zu haben.

Um die grüne Farbe zu erzeugen, imprägnirt man den Farbstoff zunächst mit einem Oxydationsmittel und zwar am besten mit einer Lösung von chlorsaurem Kali, die per Gallone (10 Maßpfund) 4 Unzen dieses Salzes enthält. Der Faserstoff wird nachher getrocknet und sodann ein saures Anilinsalz darauf geklotzt, oder gedruckt. Am besten nimmt man eine Lösung von salzsaurem, oder weinsteinsaurem Anilin, die 1 Proc. Anilin enthält. Nach dem Klotzen, oder Drucken wird die Waare 12

Stunden lang der Luft ausgesetzt, wobei die Farbe sich entwickelt.

Nach einer andern Manier vermischt man, um das Grün zu erzeugen, das Oxydationsmittel mit dem Anilinsalz und druckt beide in gewöhnlicher Manier mit Stärke, oder Mehl verdickt auf. Man nimmt z. B. 3 Pfd. einer Lösung von weinsteinsaurem, oder salzsaurem Anilin, die 1 Pfd. Anilin enthält, 60 Pfd. Stärke- oder Mehlkleister und 1 Pfd. chlorsaures Kali. Letzteres wird in der heißen Stärkeflüssigkeit aufgelöst, die Lösung des sauern Anilinsalzes aber erst nach dem Erkalten hinzugefügt.

Die in vorgeschriebener Weise dargestellte grüne Farbe wird in Blau, oder Purpur verwandelt, indem man die Waare mit schwacher Seifen-, oder Alkalilösung kocht und dann trocknet. Die Seifenlösung macht man aus 4 Unzen Seife, wie sie in Druckereien gebraucht wird, und 1 Gallone Wasser, die Alkalilösung aus 1 Unze kaustischem Natron auf 1 Gallone Wasser. Statt die Waare mit Alkali, oder Seife zu behandeln, kann man auch eine Lösung von chromsaurem, oder zweifach-chromsaurem Kali darauf wirken lassen, die per Gallone 1 Unze dieses Salzes enthält.

Die vorerwähnten Farben fixiren sich auf Baumwolle schon ohne Beihülfe eines Mordant. (**Rep. of pat. inv.** März 1864. S. 499.)

Mülhausener Blau, eine neue aus Anilinroth zu erzeugende Farbe.

G. Schäffer und Ch. Gros Renaud fanden, daß, wenn man eine Mischung von Anilinroth und alkalischer Schelllackauflösung längere Zeit kochen läßt, eine prächtige blaue Farbe entsteht. Für diese Farbe, welche bald Anwendung finden dürfte, wurde von dem chemischen Komité der Mühlhausener industriellen Gesellschaft der Name Mülhausener Blau vorgeschlagen.

(Bull. de la Société industrielle de Mulhouse. Mai 1861. S. 238.)

Ueber die Darstellung von Anilinblau durch Behandlung von Anilinroth mit Aldehyd von E. Lauth.

Die Vergleiche mit der Formel des Anilinroths $C_{36}\ H_{20}\ N_4\ O_4$ mit derjenigen des Anilinvioletts $C_{36}\ H_{17}\ N_3\ O_2$ brachte den Verf. auf den Gedanken, daß man letzteres durch Behandlung des Anilinroths mit reducirenden Substanzen erhalten könne. Nachdem eine Reihe von Reaktionen kein günstiges Resultat gegeben hatte, stellte er Versuche mit dem durch Erhitzen des salpetersauren Anilins bereiteten Anilinroth, dem sogenannten Aniléin, an; alle gewöhnlichen Reduktionsmittel zerstören diesen Farbstoff, keins veranlaßt jedoch die Bildung von Anilinviolett. (Lauth und Depouilly ließen sich bekanntlich das durch Behandlung des Anilins mit Salpetersäure erhaltene Roth unter dem Namen Aniléin patentiren. Nach den Analysen von E. Kopp und Jacquemain ist bei der Erzeugung dieses Farbstoffs in 3 Aeq. Anilin 1 Aeq. NO_4 Nitril eingetreten, dagegen 1 Aeq. Wasserstoff ausgetreten; Lauth benennt daher dieses Anilinroth trianiline mononitrée.) Versetzt man aber das Anilein (oder das Azeléin, das Fuchsin, das durch Behandlung des Anilins mit Arsensäure, oder mit gewissen Reduktionsmitteln dargestellte Anilinroth) als Auflösung in käuflichen Alkohol, oder Holzgeist, oder auch in käuflicher Essigsäure mit Zinnchlorür (Zinnsalz in Stücken) und erhitzt zum Kochen, so verschwindet die rothe Farbe nach und nach und wird durch eine violette ersetzt, welche endlich vollständig blau wird.

Wie das Zinnsalz wirken auf das in Alkohol aufgelöste Aniléin eine Menge von Substanzen, die meisten mineralischen und organischen Säuren, und die sauren Salze, welche durch Wasser in basische Salze und freie Säure zerlegt werden.

Es war nun klar, daß die Eigenschaft, das Roth in Blau umzuwandeln, nicht dem Alkohol, oder den ihn stets begleitenden Substanzen angehört; von dem Verf. angestellte Versuche ergaben, daß die Wirkung durch eine fremde Substanz hervorgebracht wird.

Diese Substanz ist das Aldehyd $C_4 H_4 O_2$. Man macht eine Auflösung von Aniléin (Fuchsin, oder irgend einem Anilinroth) in Schwefelsäure und setzt ihr eine kleine Menge reines Aldehyd zu; nach einstündiger Berührung neutralisirt man die Flüssigkeit mit reinem Natron und erhält dann ein außerordentlich blaues Violett. Bei länger fortdauernder Berührung dieser Substanzen verschwindet die rothe Nuance vollständig und wird durch ein sehr reines Blau ersetzt.

Die Mutterlauge enthält eine beträchtliche Menge Ammoniak. Wie das Aldehyd wirken ebenfalls in der Kälte, mehr, oder weniger rasch die meisten natürlichen wesentlichen Oele, das Rautenöl, das Anisöl 2c.

Das so erhaltene Anilinblau hat folgende Eigenschaften: Es ist in Wasser, Alkohol, Essigsäure, so wie im Glycerin vollständig löslich, welchem es eine blaue, in Violett stechende Farbe ertheilt; aus diesen Auflösungen setzt es sich in Form sehr glänzender broncefarbiger Blättchen ab. Es löst sich mit gelber Farbe in koncentrirter Schwefelsäure, in verdünnter Salpetersäure, überhaupt in allen Säuren auf; aus diesen Auflösungen wird es durch die Alkalien gefällt. In den ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich ebenfalls mit gelber Farbe auf, ohne durch dieselben verändert zu werden; diese Auflösungen werden durch die Säuren gefällt. In wässerigen Kochsalzlösungen ist es vollkommen unauflöslich; aus seinen Auflösungen in Wasser und sogar in Alkohol wird es durch Zusatz einer geringen Menge Gerbstoff gefällt, mit welchem es eine Verbindung eingeht.

Das Anilinblau wird durch eine Temperatur von 200° C. zerstört.

Es ist für die Färberei und den Zeugdruck ausge-

zeichnet geeignet und giebt auf Seide, Wolle und Baumwolle sehr lebhafte Nuancen. (Rep. de chim. appl. das polyt. Journal.)

Ueber das Fuchsin und über einen neuen, aus Anilin erzeugten blauen Farbstoff, Bleu de Paris genannt, von Persoz, De Luynes und Salvétat.

Hofmann wurde, indem er die Einwirkung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs auf Anilin studirte, zur Entdeckung einer neuen Basis geführt, welcher er die Formel $C_{88}H_{17}Na_3$ beilegt. Um dieselbe zu reinigen und von den übrigen Stoffen zu trennen, braucht man sie nur mit kaltem Alkohol zu waschen und ein, oder zwei Mal aus kochendem Alkohol krystallisiren zu lassen. In dem Alkohol bleibt dann ein Körper von prächtig karmoisinrother Farbe aufgelöst.

Die Verf. haben bei ihren Untersuchungen über die aus Anilin entstehenden Farbstoffe die Frage in Betracht gezogen, welche Relation zwischen dieser von Hofmann bezeichneten karmoisinrothen Substanz und dem von Renard und Franc in Lyon entdeckten, von ihnen Fuchsinsäure genannten rothen Farbstoff, besteht. Sie haben dabei gefunden, daß diese beiden Körper von einander ganz verschieden sind. Der von Renard und Franc entdeckte rothe Farbstoff löst sich in Alkalien vollständig auf und verhält sich denselben gegenüber als eine wirkliche Säure; er verbindet sich mit Ammoniak, Kali, Baryt ꝛc. und bildet damit lösliche Salze; mittels dieser Lösungen kann man, nachdem sie mit Essigsäure versetzt sind, in den reinsten Nuancen färben. Vermöge der Löslichkeit des Lyoner Farbstoffs in Alkalien, konnten die Verf. eine gleich färbende Substanz aus allen unter so verschiedenen Benennungen im Handel vorkommenden Produkten ausziehen.

Indem die Verfasser den Hofmann'schen Versuch ganz in der von Hofmann angegebenen Weise anstellten, erhielten sie ebenfalls so, wie er, ein klebriges Oel,

welches nach und nach krystallinisch erstarrte, und der Alkohol, welcher gedient hatte, die Basis zu reinigen, blieb karmoisinroth gefärbt, und zwar mehr, oder weniger rein karmoisinroth, je nach den Umständen des Versuchs. Die Verf. fanden auch, daß das bei dieser Reaktion gebildete, in Wasser unlösliche Produkt sich in Salzsäure auflöst und daß diese Lösung mit Kali einen schmutzig-rothen Niederschlag giebt, welcher sich in Alkohol mit reicher karmoisinrother Farbe auflöst. Hofmann glaubt, daß dieser Farbstoff von gleicher Natur ist, wie der so eben erwähnte Farbstoff. Die Verfasser halten diese Ansicht aber nicht für richtig, sondern haben gefunden, daß er ein Gemenge von zwei Körpern, einem blauen und einem rothen, ist.

Diese karmoisinrothe Substanz, welche der Einwirkung kochender Alkalien widersteht, kann nicht mit der Fuchsinsäure verwechselt werden, und wenn beim Hofmann'schen Versuch diese Säure entstehen könnte, so würde man sie nur in den alkalischen Wässern finden, in welchen sie jedoch nur in ausnehmend kleiner Menge vorhanden ist. Auch sind gewisse Umstände der Masse, der Temperatur, oder der Zeit nothwendig, damit dieser Farbstoff entsteht und sich erhält. Indem die Verf. dasselbe Gemenge, welches ihnen sowohl in dem löslichen Theil, als in dem Rückstand sehr merkliche karmoisinrothe Färbungen gegeben hatte, 30 Stunden lang erhitzten (bei 180°), gab das Produkt keine Färbung mehr. Dieses Resultat ist nicht auffallend, denn ein Gemenge von 3 Theilen fester Fuchsinsäure und 10 Theilen Zweifach-Chlorkohlenstoff liefert, wenn man es in gleicher Weise erhitzt, nachher nur noch hellgelbe Flüssigkeiten, so daß also aller rother Farbstoff verschwunden ist.

Die Verf. haben überdieß durch Beschränkung der Temperatur und der Dauer des Versuchs und Aenderungen der Mengenverhältnisse zwischen dem Anilin und dem Zweifach-Chlorkohlenstoff Produkte erhalten, die reicher an färbenden Stoffen sind, als diejenigen, welche Hofmann darstellte. Das Fuchsin existirt dann

wohl, aber unter der Bedingung, daß man den Moment fest zu halten gewußt hat, in welchem es entstand. Es ist übrigens von dem von Hofmann bezeichneten rothen Körper begleitet, welcher vorherrscht und sich durch seine Unlöslichkeit in Kali von dem Fuchsin unterscheidet.

Diese Beobachtungen haben die Verf. darauf geführt, zu untersuchen, was aus einem Gemenge von wasserfreiem Zinnchlorid und Anilin, welches das Lyonerroth liefert, unter den Umständen des Hofmann'schen Versuchs wird. 9 Grm. Zinnchlorid und 16 Grm. Anilin wurden in einer zugeschmolzenen Röhre 30 Stunden lang bis ungefähr 180° C. erhitzt. Sie lieferten unter diesen Umständen nicht mehr Roth und auch nicht mehr Violett, sondern ein sehr lebhaftes und reines Blau, welches nur eine Behandlung mit Wasser erfordert, um die thierische Faser in Nuancen, deren Lebhaftigkeit nichts zu wünschen übrig läßt, zu färben. Dieses Blau, welches den Säuren widersteht, wird durch schwache Alkalien dunkler und geht unter dem Einfluß starker Alkalien in Violettroth über. Da es seine Nuance und seine Reinheit bei künstlicher Beleuchtung behält, so wird die Industrie gewiß davon Gebrauch machen. Die Verfasser bezeichnen es mit dem Namen Bleu de Paris. (Compt. rend., T. 52 p. 441.)

Die Verf. haben hier Untersuchungen über die durch Einwirkung von Zinnbichlorid auf Anilin bei einer Temperatur von 170—180° erhaltene blaue Substanz fortgesetzt. Aus der erhaltenen schwärzlichen klebrigen Masse wird durch kochendes Wasser die blaue Substanz ausgezogen; man filtrirt die Flüssigkeit, fällt durch Chlornatrium den blauen Farbstoff aus, filtrirt denselben von der mehr, oder weniger grünlichen Flüssigkeit ab, löst ihn wieder in Wasser und fällt ihn wiederholt mit Chlornatrium aus, um ihn von der grünen Materie vollständig zu trennen. Endlich schlägt man ihn aus seiner Lösung durch einige Tropfen Salzsäure nieder,

bringt die blauen Flocken auf ein Filter und wäscht sie erst mit salzsäurehaltigem, später mit reinem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit anfängt, sich blau zu färben.

Löst man die Substanz in warmem Alkohol, so scheidet sie sich beim Abkühlen in Form überaus zarter und prächtig blauer Nadeln, ähnlich dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak, ab. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz und zersetzt sich unter Ausstoßung violetter Dämpfe; sie ist löslich im Wasser, Alkohol, Holzgeist, Essigsäure, unlöslich im Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit Schwefelsäure giebt sie eine rothbraune Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser schön blau wird; eine Mischung von Schwefelsäure und Alkohol löst sie mit blauer Farbe auf, welche selbst beim Kochen nicht verändert wird. Der blaue Farbstoff wird von Salpetersäure unter Braunfärbung angegriffen, von Chlor zersetzt, von schwefliger Säure dagegen weder in der Kälte, noch in der Wärme verändert, während Chromsäure ihn aus seiner wässerigen Lösung ausscheidet, aber ihn ebenfalls nicht zersetzt; Säuren, Alkalien und Salze, wie saures chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Chlorkalcium 2c. fällen ihn aus seiner wässerigen Lösung.

Die Verfasser suchten zu erforschen, ob zwischen diesem Stoff und dem Indigblau einige Aehnlichkeit in chemischer Beziehung vorhanden sei; die angestellten Versuche, den neuen Farbstoff in der Weise, welche beim Indigo angewandt wird, zu reduciren, gaben jedoch ein negatives Resultat. (Compt. rend., T. 52 p. 700.)

Verbesserte Darstellung von Anilinblau, von W. A. Gilbee.

Man stellt sich Rosanilin dar, indem man ein Rosanilinsalz in heißem Wasser löst, mit einem Alkal versetzt und die Mischung so lange kocht, bis das in der Flüssigkeit

suspendirte Rosanilin seine Farbe nicht mehr verliert. Ferner bereitet man sich essigsaures Anilin, mischt 1 Theil des Rosanilins mit 5 Theilen essigsauren Anilins, erhitzt die Mischung und erhält sie im schwachen Sieden, bis sie blau geworden ist. Wünscht man eine blaue Farbe mit einem Stich in Purpur, oder Roth, so nimmt man das Gefaß vom Feuer, so wie die gewünschte Nuance erscheint. Die Mischung mit dem rothen Farbstoff wird in eine sehr verdünnte Schwefelsäure gegossen, welche genug Schwefelsäure zur Sättigung des Anilins aus dem Essigsäuresalz enthalten muß; man filtrirt hierauf den Farbstoff ab, kocht ihn mehrmals mit Wasser aus, löst ihn in dem sechs- bis achtfachen Gewicht koncentrirter Schwefelsäure und fällt ihn mit Wasser wieder aus. Er stellt nach dem Trocknen ein kupferrothes Pulver dar. Wenn man, anstatt den Farbstoff aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit kaltem Wasser zu fällen, die Lösung 25 bis 30 Minuten lang auf 130 bis 140° C. erhitzt, dann mit Wasser ausfällt und den Farbstoff von der sauren Flüssigkeit mittels Filtration durch Asbest trennt, so löst sich der Farbstoff dann in kochendem, oder schwach saurem Wasser.

Darstellung eines violetten Farbstoffs aus Anilinroth nach E. C. Nicholson.

Der Verf. erhitzt den rothen aus dem Anilin, oder seinen Homologen erhaltenen Farbstoff in einem geeigneten Apparat vorsichtig bis auf 200—215° C., wobei der Farbstoff unter Entwickelung von Ammoniak in eine dunkle Masse verwandelt wird. Dieser wird mit einer der verwendeten Substanz gleichen Menge Essigsäure ausgezogen und diese Lösung mit Alkohol verdünnt. Die erhaltene Flüssigkeit besitzt eine dunkle violette Farbe und kann direkt zum Färben benutzt werden. (Lond. Journ. Sept. 1862, S. 136.)

Die Darstellung von Anilinblau zum Färben und Drucken, von Ch. A. Girard in Paris.

Girard mischt das bekannte Anilinroth, welches in gewöhnlicher Weise gereinigt ist, mit ungefähr seinem gleichen Gewicht Anilin. Dieses Gemisch wird 5 — 6 Stunden lang auf einer Temperatur zwischen 155 und 180° C., und zwar so nahe, als möglich an 165° C. erhalten. Die Mischung nimmt eine violette Farbe an und wird dann mit einem Gemisch von Wasser und Salzsäure so lange gekocht, bis sie vollständig gereinigt ist. Auf 1 Theil der violetten Mischung nimmt man 10—12 Theile Salzsäure und verdünnt dieselbe mit viel Wasser. Der Ueberschuß von Anilin und Anilinroth, welcher beim Proceß nicht umgewandelt worden, wird dadurch aufgelöst, und es verbleibt ein violetter Rückstand. Derselbe ist vollständig löslich in Alkohol, Essigsäure, Holzgeist und in kochendem Wasser, welches mit Essigsäure schwach angesäuert ist. Alle diese Lösungen sind direkt zum Violettfärben anwendbar.

Um den blauen Farbstoff zu erhalten, wird die violette Masse mehrere Male mit verdünnter Säure (10 Theile gewöhnliche Salzsäure des Handels auf 100 Theile Wasser) gekocht und dann mit kochendem Wasser ausgewaschen. Dieses Auskochen wird so lange wiederholt, bis der Farbstoff rein blau erscheint; er zeichnet sich durch einen sehr schönen Kupferglanz aus.

Um diesen Farbstoff zum Färben benutzen zu können, braucht man ihn nur in koncentrirter Essigsäure, Alkohol, oder Holzgeist aufzulösen und diese Lösungen mit der geeigneten Menge Wasser zu verdünnen. Die Flüssigkeiten, welche durch Behandlung der violetten Masse mit Salzsäure und Wasser erhalten wurden, enthalten salzsaures Anilin und Anilinroth; man fällt sie durch ein Alkali und gewinnt so das Anilin wieder, welches durch Destillation gereinigt werden kann.

Anstatt zuerst Anilinroth zu bereiten und dasselbe zu reinigen, kann man zur Gewinnung des blauen Farbstoffs auch das Anilin mit den Agentien behandeln, welche gewöhnlich angewendet werden, um dasselbe in Roth zu verwandeln, indem man jedoch dabei einen Ueberschuß von Anilin anwendet; hierbei wird zuerst ein Theil des Anilins in Anilinroth übergeführt, wonach bei anhaltendem Erhitzen das vorhandene überschüssige Anilin den rothen Farbstoff in die violette Substanz umwandelt. (Deutsche Musterzeitung.)

Die Erzeugung neuer Farbstoffe durch Zersetzung des Nitronaphtalins und Dinitronaphtalins, von Carey Lea in Philadelphia.

1) Bei der Bereitung des Naphtylamins bringt man bekanntlich Nitronaphtalin, Eisenfeile und Essigsäure in einer Retorte zusammen, erhitzt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, legt eine Vorlage an und fügt der Masse heiße Lauge hinzu, um das Naphtylamin zu entwickeln. Wenn aber gleich beim Beginn der Operation eine Vorlage vorgelegt und diese gut abgekühlt wird, und wenn man den Inhalt der Retorte schon einige Zeit vor dem Zusatze des Alkalis erhitzt, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche folgende Eigenschaften besitzt. Sie hat eine blaßröthliche Farbe und riecht nach Naphtylamin. Auf Zusatz einer Mineralsäure geht ihre Farbe in ein blasses Violett über. Erwärmt man sie in einer offenen Schale mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so wird die violette Farbe nach und nach dunkler und geht zuletzt in ein intensives Purpurblau über. Nach einiger Zeit scheidet sich ein schwarzer krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesondert werden muß. Die abfiltrirte braune Flüssigkeit nimmt bei fernerem Erwärmen wieder eine reiche Purpurfarbe an und setzt abermals eine Portion des Niederschlages ab. Zuletzt wird die Flüssigkeit aber schmutzig braun und giebt dann keinen Niederschlag mehr. Dieser

entsteht immer nur in sehr geringer Menge (1 oder 2 Gran aus 50 Gran oder mehr Nitronaphtalin) und oft fast gar nicht.

Auf dem Filter gesammelt, bildet dieser Niederschlag kleine nadelförmige Krystalle von fast schwarzer Farbe, aber mit lebhaftem goldgrünen Reflex. Mit ganz wenig Schwefelsäure, oder Salpetersäure zusammengebracht, löst er sich zu einer Flüssigkeit auf, die in dem Maße, als mehr Säure zugesetzt wird, eine Reihe von Farben durchläuft, und zwar erst rubinroth, dann karmoisin, purpurn und zuletzt purpurblau wird; alle diese Farben sind sehr reich und intensiv, so daß man die Flüssigkeit stark verdünnen muß, damit sie durchsichtig sei. Die Substanz wird durch Säuren nicht leicht zersetzt; die mit Schwefelsäure angesäuerte weingeistige Lösung kann gekocht werden, ohne daß die Farbe zerstört wird. Wenn man dagegen Salpetersäure nimmt, wird die Lösung beim Kochen blaß strohfarben, vielleicht in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol.

Die hier beschriebene Substanz, welche der Verfasser vorläufig Jonnaphtin (von *ἴον*, violett) nennt, würde als Farbstoff von Wichtigkeit sein, wenn man sie in hinreichender Menge erhalten könnte, denn der Reichthum ihrer Farben läßt nichts mehr zu wünschen übrig; sie ist aber blos ein sekundäres Produkt der Reaktion, bei welcher sie entsteht.

2) Wenn die oben erwähnte schmutzig braune Flüssigkeit mit Ammoniak behandelt wird, so scheidet sich ein brauner flockiger Niederschlag ab. Behandelt man diesen mit verdünnter Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali, so wird er schwarz. Er löst sich dann nicht in Wasser, oder Alkohol, wohl aber in verdünnter Salpetersäure zu einer tief violetten Flüssigkeit, jedoch nicht von so schöner Farbe, wie die Lösung des Jonnaphtins. Diese Substanz ist vielleicht identisch mit derjenigen, welcher du Wildes durch Oxydation von Naphtylamin mittels salpetersauern Quecksilberoxyds dargestellt hat.

3) Wenn die Lösung von Dinitronaphtalin in Weingeist und Ammoniakflüssigkeit mit einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak erwärmt wird, nimmt die rothe Flüssigkeit eine reiche tiefe Rosafarbe, weit schöner, als die ursprüngliche Farbe, an. Der Verf. hat den Farbstoff, welcher hierbei entsteht, noch nicht isoliren können.

Das Nitronaphtalin ist eben so ergiebig an farbigen Produkten, als Anilin. In weingeistiger Ammoniaklösung mit Zinnsalz behandelt, liefert es ein schönes Blau. Roussin's sogenanntes künstliches Alizarin giebt schöne Nuancen von Purpur. Das Naphtylamin von Hofmann und Wood, wie der Verfasser es erhalten hat, variirt in der Farbe von Kupfer- bis Siegellackroth, scheint aber, eben so, wie Roussin's sogenanntes Alizarin, als Farbstoff nicht so werthvoll zu sein. (The chemical News 1862, Nr. 114.)

Bereitung eines violetten Farbstoffs aus Naphtylamin, von Dn Wildes in Brüssel.

Um das Naphtylamin zu bereiten, nimmt man 3 Theile Nitronaphtalin, schmilzt es in einer Porzellanschale und vermischt 2 Theile möglichst reine und feine Eisenfeile damit. Die Mischung wird dann vom Feuer weggenommen und mit 2 Theilen gewöhnlicher koncentrirter Essigsäure behandelt. Es entsteht ein lebhaftes Aufbrausen und eine bedeutende Erwärmung. Wenn die Einwirkung aufgehört hat, wird das Produkt mit einem halben Theil gebranntem Kalk vermischt, die Mischung in eine Retorte gebracht und destillirt. Das so erhaltene Naphtylamin ist braun gefärbt und krystallisirt nicht. Um es rein und krystallisirt zu erhalten, destillirt man es nochmals in einem Strom von Wasserstoffgas. Indem man das Naphtylamin im Wasserbade mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Quecksilberoxydul, oder Quecksilberoxyd behandelt, wird seine Farbe rasch dunkelblau

und schon in weniger als 1 Minute dunkelschwarz, worauf man die Masse vom Feuer entfernt. Das so erhaltene und von dem am Boden ausgeschiedenen Quecksilber getrennte Produkt ist ein klebriger Körper, der in der Wärme schmilzt und in Wasser, so wie auch in den leichten Theerölen unlöslich ist. Die Unlöslichkeit in den leichten Theerölen benutzt man, um ihm das Naphtylamin, welches er noch enthalten könnte, zu entziehen. Dieser Korper ist löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist, welchen Flüssigkeiten er eine prächtige violette Farbe mittheilt, die selbst bei geringer Koncentration der Lösung sehr intensiv ist. Die Lösungen färben die Faserstoffe violett. Die Farbe entwickelt sich noch mehr, wenn man mit einer Lösung von Weinsteinsäure kocht. Alkalien und längerer Luftzutritt verändern jedoch die Farbe. (Le Technologiste, Julius 1861, S. 562.)

Ueber die Darstellung von Farben aus Naphtylamin, von Scheurer-Kästner.

Die Versuche des oben genannten Chemikers hatten die Umwandlung des Naphtylamins in rothen Farbstoff in gleicher Weise, wie man Anilin in Fuchsin, Azalein und Anilinroth verwandelt, zum Gegenstand. Das Anilinroth wurde bis jetzt hauptsächlich auf dreierlei Art, nämlich durch wasserfreie Chloride, oder durch salpetersaure Salze, oder durch Arsensäure, dargestellt. Die Produkte, welche man nach diesen drei Methoden erhält, sind in der Nuance und der Lebhaftigkeit verschieden. Die Chloride scheinen mehr gelbliche, die salpetersauren Salze und die Salpetersäure mehr bläuliche Töne zu geben. Wenn man das Naphtylamin mit den genannten Stoffen behandelt, so entstehen ebenfalls Farbstoffe, die mehr, oder weniger roth, oder bläulich sind.

Behandlung des Naphtylamins mit wasserfreiem Zinnchlorid. Man macht ein Gemenge

von 8 — 10 Theilen Naphtylamin und 3 — 4 Theilen wasserfreiem Zinnchlorid und läßt dasselbe einige Minuten lang kochen. Man erhält dadurch eine tiefgefärbte Masse, die beim Erkalten erstarrt. Indem man dieselbe mit kochendem Wasser, welchem Alkohol zugesetzt ist, behandelt, sondert sich ein braunes Harz ab, und die Flüssigkeit färbt sich roth. Man fügt dieser Flüssigkeit ein wenig Soda, oder Kochsalz hinzu, worauf der Farbstoff sich niederschlägt. Der so erhaltene Niederschlag, in kochendem Wasser wieder aufgelöst, färbt Wolle und Seide violettroth.

Behandlung des Naphtylamins mit Salpetersäure, oder salpetersauren Salzen. Wenn man das Naphtylamin mit Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gewicht vermischt und die Mischung im Wasserbade erwärmt, so nimmt sie eine schöne blaue Farbe an, die aber beim Erkalten großentheils wieder verschwindet. Wenn man aber die Temperatur auf 140 bis 150° C. erhöht, so färbt die Mischung sich immer dunkler, und man erhält eine teigförmige Masse, die an mit etwas Essigsäure vermischtes kochendes Wasser eine violettrothe Substanz abgiebt, während zugleich ein brauner harzartiger Körper sich daraus abscheidet. Man filtrirt die Lösung und schlägt den Farbstoff daraus durch Kochsalz nieder. Derselbe scheidet sich als flockige violette Substanz aus, welche in Alkohol und Essigsäure löslich ist, und von koncentrirten Alkalien zersetzt zu werden scheint. Diese Substanz, in mit Essigsäure vermischtem Wasser aufgelöst, giebt auf Seide und Wolle eine ähnliche Nuance, wie der mittels Zinnchlorid dargestellte Farbstoff.

Die Darstellung des Farbstoffs mittels Salpetersäure bietet große Schwierigkeiten dar; man muß nämlich mit vieler Vorsicht verfahren, um eine vollständige Zersetzung zu verhüten, welche eintritt, wenn die Mischung nur wenig über die zur Bildung des Farbstoffs

erforderliche Temperatur erhitzt wird, und wobei unter Entwickelung gelber Dämpfe eine schwammige Kohle zurückbleibt. Die Operation ist leichter auszuführen, wenn man salpetersaures Quecksilber anwendet, wobei die Reaktion schon im Wasserbade erfolgt. Das Quecksilbersalz wird reducirt, und am Boden der Schale scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendigt, und man hat eine schwarze Masse, welche, mit kochendem Wasser, (dem Alkohol, oder Essigsäure zugesetzt wird,) behandelt, den Farbstoff an dieses Lösungsmittel abgiebt.

Die nach diesen verschiedenen Methoden aus Naphtylamin dargestellten Farbstoffe sind mehr, oder weniger bläulich, ähnlich wie es bei den Farbstoffen aus Anilin der Fall ist. Indem man einen großen Ueberschuß von Naphtylamin anwendet, oder die violette Substanz mit einem Ueberschuß von Naphtylamin kocht, kann man die Nuance von Rothviolett bis zu Graublau variiren lassen, eben so, wie bei dem Anilin.

Starke Säuren scheinen auf das Naphtylaminroth keine Wirkung auszuüben. Dieses löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, wird aber durch Wasser unverändert wieder daraus niedergeschlagen. Durch das Verhalten zu Säuren kann man das Naphtylaminroth von Anilinroth, und Anilinviolett unterscheiden. Man löst zu diesem Zweck den Farbstoff in Alkohol und fügt etwas Schwefelsäure, oder Salzsäure hinzu. Diese beiden verdünnten Säuren bläuen das Anilinviolett und machen das Anilinroth gelb, sind aber auf die Naphtalinfarbstoffe ohne Einfluß. (**Bull. de la Société industriell. de Mulhouse.** Julius 1861, S. 324.)

Bereitung des Naphtylamins. Man giebt in einen Kolben 6 Theile Salzsäure des Handels und 1 Theil Nitronaphtalin und bringt in diese Mischung soviel granulirtes Zinn, daß es die Oberfläche desselben

erreicht. Die Flüssigkeit darf den Kolben nur zur Hälfte füllen. Man stellt den Kolben über ein Wasserbad und schüttelt ihn von Zeit zu Zeit. Nach einigen Augenblicken tritt eine energische Reaktion ein; das Nitronaphtalin verschwindet, und die Flüssigkeit wird klar, obschon braun gefärbt. Man dekantirt die Flüssigkeit in eine Schale von Steinzeug, die eine Mischung von 2 Litern gewöhnlicher Salzsäure und 1 Liter Wasser enthält, wo sie durch die Krystallisation des salzsauren Naphtylamins alsbald zu einer dicken Masse erstarrt. Wenn diese vollständig erkaltet ist, läßt man sie auf einem starken Tuch abtropfen und preßt sie kräftig aus. Um das Salz weiter zu reinigen, braucht man es nur vollständig zu trocknen, in kochendem Wasser aufzulösen und die Flüssigkeit durch naßgemachtes Papier, welches eine theerartige Masse zurückhält, zu filtriren. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Naphtylamin; man läßt es abtropfen, preßt es und trocknet es bei 100° C. Es läßt sich nach Art von Benzoesäure, oder Salmiak leicht sublimiren; im sublimirtem Zustande bildet es sehr leichte trockne Krystalle und ist sehr weiß und rein. Die Mutterlauge von der letzten Krystallisation des salzsauren Naphtylamins kann zur Bereitung des Naphtylamins selbst verwendet, oder unmittelbar benutzt werden.

Die Bereitung des Naphtylamins nach obigem Verfahren ist so einfach, daß man in einem Tage mehrere Kilogramme salzsaures Naphtylamin darstellen kann.

Was die Darstellung von Farben aus dem Naphtylamin anlangt, so theilt Roussin darüber folgendes mit:

Wenn man zwei klare und farblose Lösungen, die eine von salzsaurem Naphtylamin und die andere von salpetrigsaurem Kali, vermischt, so entsteht ein Niederschlag von einer schön rothen Farbe, welcher in Wasser unlöslich ist. Die Anwendung dieser Reaktion in der

Färberei ist sehr einfach. Man braucht nur Strähne von Seide, oder Wolle in eine bis 50° C. erwärmte Lösung von salzsaurem Naphtylamin zu tauchen, sie auszuwinden, um den Ueberschuß der Flüssigkeit zu entfernen, und sie dann in eine verdünnte und kalte Lösung von salpetrigsaurem Kali zu tauchen, worauf man sie mit vielem Wasser wäscht und zuletzt noch durch ein alkalisches Wasser nimmt. Die Nuancen, welche man so erhält, variiren je nach der Koncentration der Flüssigkeiten, und je nachdem dieselben mehr, oder weniger sauer sind, von Morgenroth bis zu ganz dunkelem Kastanienroth. Was diese Farbe besonders charakterisirt, ist ihre Beständigkeit. Sie ist unveränderlich am Licht, und wird von Chlorkalk, schwefeliger Säure, alkalischen und sauren Flüssigkeiten nicht angegriffen. Koncentrirte starke Säuren machen die Farbe violett, so lange der Stoff mit der Säure durchdrungen ist, beim darauf folgenden Waschen mit Wasser kommt aber die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein.

Wenn man das rohe, d. h. Zinnchlorid enthaltende, salzsaure Naphtylamin im Oelbade auf 230 bis 250° C. erhitzt, so wird eine beträchtliche Portion sublimirt, anderntheils bleibt aber in der Retorte eine schwärzliche, glänzende, gewissermaßen gefrittete Masse zurück. Man zerreibt die Masse zu einem feinen Pulver und behandelt sie mehrere Male mit kochendem Wasser, so daß ihr alles Lösliche entzogen wird. Man trocknet sie sodann und behandelt sie mit kochendem Alkohol, welcher sie mit intensiver violettrother Farbe fast vollständig auflöst. Diese Farbe ist, auf Faserstoffen angebracht, ebenfalls unveränderlich am Licht, sowie durch Säuren und Alkalien. (Compt. rend. T. 52. p. 796.)

Darstellung des Erythrobenzins, eines rothen Farbstoffs nach F. Laurent u. J. Casthelaz.

Man mischt zu 12 Th. Nitrobenzin 24 Th. Eisenfeilspäne und 6 Th. koncentrirte Salzsäure, läßt die Mischung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerkleinert die erhaltene harzartige Materie, zieht dieselbe mit Wasser aus und fällt den rothen Farbstoff mit Kochsalz aus dieser Lösung. Nach einer zweimaligen Lösung und Fällung ist derselbe zum Färben und Drucken verwendbar. Anstatt des Eisens und der Salzsäure kann man auch Zink und Schwefelsäure, oder andere schwach reducirend wirkende Substanzen anwenden; kräftige Reduktionsmittel führen das Nitrobenzin, wie bekannt, in Anilin über, daher muß der Proceß gut regulirt werden. Statt des Nitrobenzins wenden die Verfasser auch Nitrotoluin und andere Homologe des Nitrobenzins, oder Gemenge dieser Körper an. Die Nüance der erhaltenen Farbe variirt etwas, je nach der Art und der Dauer des Desoxydationsprocesses. (London Journ. Sept. 1862. S. 151.)

Verwendung des bei der Bereitung von Anilinfarben entstehenden schwarzen Körpers als Farbstoff, nach J. R. Palmer.

Bei der Bereitung von Farbstoffen aus Anilin mittels zweifachchromsauren Kalis, nach dem Verfahren von Perkins, entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher den Farbstoff enthält. Palmer schlägt vor, diesen Niederschlag, nachdem der Farbstoff daraus ausgezogen und er auch von den braunen Körpern, welche darin enthalten sind, gereinigt ist, allein, oder in Vermischung mit Lampenruß, oder Elfenbeinschwarz als schwarzen Farbstoff zur Bereitung von Druckerschwärze, Anstrichfarbe, schwarzem Lack 2c. zu verwenden; man erhält nach ihm durch

Verwendung dieses Körpers ein tieferes und reineres Schwarz, als wenn man blos Lampenruß anwendet. Er empfiehlt vorzugsweise eine Mischung von 1 Th. des schwarzen Anilinkörpers mit 3 Th. Lampenruß. (Rep. of patent. inv. Julius 1860. S. 64.)

Vortheilhafte Bereitung der Pikrinsäure.

Nach den Beobachtungen von Dr. Stenhouse (Annalen der Chem. und Pharmacie 1846. Bd. 57. S. 84) ist das im Handel, besonders in England, unter dem Namen yellow gum (gelbes Gummi, oder Acaroidharz von Botany-Bai) vorkommende Harz, ein aus der Rinde von Xanthorrhoea hastilis, einem Baum aus der Familie der Liliaceen, welcher in Neuholland häufig wächst, ausfließender erhärteter Saft, am geeignetsten zur Darstellung von Pikrinsäure. Prof. Böttcher in Frankfurt hat diese Beobachtung vollkommen bestätigt gefunden. Die Quantität der mittels mäßig starker Salpetersäure daraus bereiteten Pikrinsäure ist weit größer, als die aus einer gleichen Menge des weit theurern Indigos gewonnene, dabei läßt sie sich sehr leicht reinigen, und da dieses Harz in London im Durchschnitte das Pfund nur auf 2 Schillinge zu stehen kommt, so thut man besser, sie, besonders zu technischen Zwecken, z. B. zum Gelbfärben der Seide u. s. w., statt aus Indigo, oder Phenylhydrat, aus diesem Botany-Bai-Harze zu bereiten. (Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt am M. für 1853 — 54.)

Die Fabrikation der Pikrinsäure, von Perra in Petit-Vauves (Seine-Departement) nach einem Berichte von Balard.

Laurent gab zuerst im Jahre 1841 eine genaue Vorschrift zur Darstellung der Pikrinsäure aus Phen-

säure, respective aus Steinkohlentheeröl. Diese Vorschrift war so bestimmt, daß man denken sollte, sie sei unmittelbar in der Industrie anwendbar und müsse stets gute Resultate liefern.

Allein die in den Handel gebrachten Produkte waren stets von der reinen Pikrinsäure mehr, oder weniger verschieden; man war also von der gegebenen Vorschrift häufig sehr wesentlich abgewichen.

Die Verschiedenheiten in den erzielten Produkten hängen mit der komplicirten Natur der verarbeiteten Theeröle zusammen, welche verschiedene Körper, die bei höherer Temperatur, als die Phensäure, sieden, sowie mehrere Kohlenwasserstoffe enthalten. Auf Zusatz von koncentrirter Natronlauge fällt demnach ein Gemenge von Verbindungen aus, welchen noch mechanisch die schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffe beigemischt sind, die bisweilen ⅓ des Phensäurevolumens ausmachen. Als Endprodukt erhält man daher nicht nur krystallinische Pikrinsäure, sondern neben derselben pulverige, weniger färbende Substanzen und Oxalsäure, die auch eine gewisse Menge Salpetersäure der Benutzung entzogen hat. Endlich mengen sich die harzigen Zersetzungsprodukte der Kohlenwasserstoffe bei und verunreinigen das Färbebad nicht selten als sogenannte Augen, die den Färbeproceß erheblich stören können.

Ganz anderer Art sind die von Perra in den Handel gelieferten Produkte. Man erkennt dieselben auf den ersten Blick als reine Substanzen, wie sie der Chemiker im Laboratorium darstellen kann, und es hat sogar Schwierigkeiten gemacht, dieselbe in Aufnahme zu bringen, so sehr war man an das Ansehen der unreinen Stoffe gewöhnt.

Herr Perra hat sich nämlich an die Angabe der Wissenschaft gehalten und genau das Verfahren Laurent's befolgt. Er behandelt nur diejenigen Oele mit Alkalien, welche zwischen 150° und 200° C. destilliren. Das erhaltene phensaure Natron (billiger als das von

Laurent benutzte Kalisalz), wird durch eine Behandlung mit Wasser von den mitgerissenen Kohlenhydraten befreit und dadurch gleichzeitig der größte Theil der Produkte zerstört, welche das Natron mit den Homologen der Phensäure bildet. Hierauf wird, nach der Vorschrift Laurent's, die reine Phensäure dargestellt, dieselbe durch Destillation entwässert und endlich nur ein krystallisirtes Produkt mit Salpetersäure behandelt, so daß man durch eine passende Leitung der Operation im Mittel aus 100 Th. Phensäure 90 Th. reine Pikrinsäure erhält, während das Verhältniß bisweilen auf 110 Theile steigt. Dabei werden nur 6 Th. Salpetersäure von 36° B. verbraucht. Allerdings erhält man auf diesem Wege nur ⅔ derjenigen Menge Pikrinsäure, welche bei der Behandlung sämmtlichen Theeröles resultiren würde; allein der Verlust wird dadurch mehr als aufgewogen, daß man weniger Salpetersäure braucht und ein ganz reines, rein und lebhaft gelbfärbendes Produkt erzielt.

Diese Eigenschaften kommen sowohl der nach ihrer Auflösung in Salpetersäure unkrystallisirten Säure, als auch den gelben krystallinischen Massen zu, welche Herr Perra darstellt, und die billiger als jene sind, aber gleiches Färbevermögen besitzen.

Eben so sind auch die Farbstoffe, welche durch eine geringere Einwirkung der Salpetersäure erhalten werden, und die man zu Orangeroth auf Wolle benutzt, homogen und von krystallinischem Bruch. (Polytechn. Journ.)

Dr. Emil Winkler theilt in der polyt. Centralhalle 1856, Nr. 13, eine Arbeit über die Pikrinsäure des Handels und deren Verfälschungen mit, aus welcher wir Nachstehendes entnehmen:

Bei dem hohen Preise der Pikrinsäure ist es für den Färber von nicht geringer Wichtigkeit, die Mittel kennen zu lernen, durch die man sich überzeugen kann, wie groß der Werth der gekauften Waare ist. Folgende

Substanzen sind es namentlich, mit denen die Pikrinsäure verfälscht wird und zwar oft bis zu 20 Proc.:

1) Harzartiger Körper. Um diesen harzartigen Körper zu entdecken, löst man eine bestimmte Menge Pikrinsäure in einer großen Menge Wasser (welches mindestens 50 — 60 Th. der angewandten Pikrinsäure betragen muß) kochend heiß auf, setzt ungefähr $\frac{1}{2000}$ ihrer Gewichtes Schwefelsäure zu und läßt die Lösung durch ein Filter laufen. Es bleibt dann das unlösliche Harz auf dem Filter zurück, welches getrocknet und gewogen werden kann.

Der Gehalt an Harz ist wohl in den meisten Fällen kein absichtlicher, sondern stammt von der Pikrinsäure her. Es wird diese bekanntlich durch Auskochen einer durch Oxydation verschiedener Körper erzeugten harzartigen Masse gewonnen, und es ist deshalb leicht möglich, daß bei einer weniger exakten Fabrikationsmethode eine größere, oder kleinere Quantität Harz mit der Pikrinsäure gemengt bleibt. Dessen ungeachtet ist dieser Gehalt an Harz, abgesehen von seiner Nutzlosigkeit als Farbematerial, doch sehr störend, indem es durch seine zähe Beschaffenheit in der Lösung der Pikrinsäure beim Färben sehr übel einwirkt, da es die Farbe ungleichmäßig macht, an den zu färbenden Stoffen anklebt und die gleichmäßige Einwirkung der Pikrinsäure hindert. Dieser Harzgehalt ist jedoch nicht sehr bedeutend; er wechselt zwischen $\frac{1}{150}$ bis $\frac{1}{300}$ Proc.

Will man eine harzfreie Säure haben, so muß man, wie oben angegeben, verfahren. Man löst die Pikrinsäure in Wasser, setzt etwas Schwefelsäure zu und filtrirt. Die filtrirte Lösung kann dann entweder direkt zum Färben verwendet werden, oder man läßt die Pikrinsäure auskrystallisiren.

2) Verfälschung mit Oxalsäure. Auch die Oxalsäure kann möglicher Weise von der Fabrikation herstammen, ohne absichtlich zugesetzt worden zu sein; es leuchtet dieß ein, wenn man sich erinnert, daß bei

weit gehenden Oxydationsprocessen mit Salpetersäure, durch welche auch die Pikrinsäure, wie bekannt, erzeugt wird, fast immer sich auch eine größere, oder kleinere Quantität Oxalsäure bildet, und daß es sehr leicht geschehen kann, daß selbst bei genauerer Fabrikation Spuren derselben mit der Pikrinsäure auskrystallisiren. Bei größerm Gehalte jedoch muß man immer auf eine absichtliche Verfälschung schließen.

Es läßt sich die Oxalsäure, sowie auch die weiter unten folgenden Verfälschungsmittel, nicht leicht durch das bloße Auge entdecken, indem, wie es scheint, die Verfälschung seitens der Fabrikanten und Händler mit einem gewissen Raffinement betrieben wird. Es ist nämlich ziemlich sicher, daß die Oxalsäure und die andern Verfälschungsmittel selbst in einer Lösung von Pikrinsäure aufgelöst werden, und daß man dann die Verfälschungsmittel rasch auskrystallisiren läßt, wobei die Masse fortwährend bewegt wird. Hierbei durchdringt dann die gelbe Pikrinsäurelösung die ganze Krystallmasse, und es ist nicht möglich, einen Zusatz derselben zur Pikrinsäure mit unbewaffnetem Auge zu erkennen, namentlich dann nicht, wenn diese sich, wie häufig der Fall, in beinahe pulverförmigem Zustande befindet. Leicht kann man jedoch durch eine gute Loupe die Oxalsäure und andere Zusätze von den Krystallen der Pikrinsäure unterscheiden, weil diese meistens eine ganz andere Form, als die Pikrinsäure, besitzen.

Will man sich specieller unterrichten über die Quantität der zugesetzten Oxalsäure, so ist folgendes einfache Verfahren hinreichend. Man löst ungefähr 1 Grm. Pikrinsäure in der 100fachen Menge Wasser und versetzt diese Lösung, der man etwas Ammoniakflüssigkeit beigegeben hat, mit einer Lösung von Chlorkalcium; es bildet sich dann ein unlöslicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welchen man abfiltrirt. Einfacher verfährt man noch, wenn man diese Lösung der Pikrinsäure mit Kalkwasser versetzt; es wird sich dann unmittelbar ein

Niederschlag von oxalsaurem Kalk bilden, welcher, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, bei einer Temperatur von 100° getrocknet und gewogen wird. Aus dem so erhaltenen Gewichte des oxalsauren Kalkes kann man dann leicht die Oxalsäure berechnen.

3) Verfälschung mit Salpeter. Die Verfälschung mit Salpeter scheint auf demselben künstlichen Wege, wie eben bei der Oxalsäure erwähnt wurde, vorgenommen zu werden. Auch dieser Zusatz giebt der Pikrinsäure ein übles Ansehen, doch läßt er sich sehr leicht entdecken. Die Pikrinsäure ist nämlich in Alkohol leicht löslich, während der Salpeter in Alkohol nicht gelöst wird. Um diese beiden Körper zu trennen, verfährt man folgendermaßen: Man digerirt 5 Grm. Pikrinsäure in höherer Temperatur mit ungefähr den 5- bis 10fachen Gewicht Alkohol und filtrirt dann die alkoholische Lösung von dem Rückstande ab; diesen wäscht man auf dem Filter mit warmem Alkohol aus, und zwar so lange, bis derselbe beinahe farblos abläuft. Wird dann das Filter sammt dem Rückstande bei 100° getrocknet und das vorher bestimmte Gewicht des Filters von dem Gesammtgewichte abgezogen, so hat man sogleich die Quantität des Verfälschungsmittels gefunden. Ziemlich gewiß kann man wohl annehmen, daß selten andere Salze, welche mit dem Salpeter die Eigenschaft theilen, auf glühenden Kohlen zu verpuffen, zum Verfälschen angewandt werden, und es genügt deshalb, eine Probe von dem erwähnten Verfälschungsrückstand auf glühende Kohlen zu werfen. Findet hierbei eine Verpuffung statt, so kann man mit ziemlicher Gewißheit annehmen, daß man es mit einem salpetersauren Salze zu thun hat.

4) Verfälschung mit Glaubersalz. Um dieß zu entdecken, wendet man dasselbe Verfahren, wie bei der Entdeckung des Salpeters an; denn auch das Glaubersalz ist im starken Alkohol unlöslich, weshalb auch durch diesen die Trennung auf oben erwähnte Weise geschehen kann. Da die Verfälschung, wenn sie in einem

schwefelsauren Salze besteht, immer mit schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) geschieht, so genügt es, eine Prüfung auf Schwefelsäure anzustellen, indem man nämlich eine Lösung von Chlorbarium zusetzt. Bildet sich hierbei ein weißer Niederschlag, so kann man fast sicher annehmen, daß die Verfälschung mit Glaubersalz geschehen war. Ueberhaupt scheint die Verfälschung mit Glaubersalz der mit Salpeter in der neuesten Zeit vorgezogen zu werden und mag wohl der etwas billigere Preis des Glaubersalzes Ursache hiervon sein.

5) Verfälschung mit Zucker. Eine größere Geschicklichkeit im Bestreben, das Publikum hinters Licht zu führen, verräth die Verfälschung mit Zucker. Der Zucker und die Pikrinsäure, so verschiedenartig diese beiden Körper sind, zeigen doch hinsichtlich gewisser charakteristischer Reagentien ein ziemlich ähnliches Verhalten; beide sind in Alkohol löslich, und die sogenannte Trommer'sche Zuckerprobe, dieses charakteristische Reagens auf Zucker, verliert bei Gegenwart von Pikrinsäure bedeutend von seiner Schärfe, denn auch die Pikrinsäure wird durch reducirende Agentien bei Gegenwart eines Alkalis unter wahrscheinlicher Bildung der sogenannten Hämatinsalpetersäure reducirt und somit bei kleinern Quantitäten der rothe Niederschlag von Kupferoxydul bei Anwendung der Trommer'schen Zuckerprobe verdeckt.

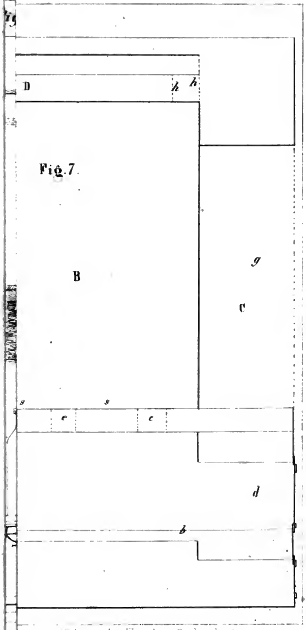
Man erkennt den Zucker neben Pikrinsäure auf folgende Weise am leichtesten: Man sättigt eine Probe gelöster Pikrinsäure bis zur neutralen Reaktion mit reinem kohlensauren Kali, verdampft die Flüssigkeit vorsichtig im Wasserbade bis zur Trockne und digerirt die trockne Masse mehrmals mit starkem Alkohol; es wird dann der Zucker von dem in Alkohol unlöslichen pikrinsauren Kali ausgezogen. Verdampft man diese alkoholische Lösung zur Trockne, so wird man an der erhaltenen Substanz leicht die Eigenschaften des Zuckers gewahren. Um sich dann genauer zu überzeugen, sind die bekannten

Methoden der Zuckerprobe anwendbar. In der Regel wird schon der süße Geschmack bei einer gelungenen Operation das Dasein des Zuckers anzeigen.

Aus der Gewichtsmenge der durch Alkohol ausgezogenen und getrockneten Masse, wird man ziemlich annähernd den Procentgehalt des Zuckers berechnen können, vorausgesetzt, daß man den Punkt der Neutralisation mit kohlensaurem Kali getroffen hat.

Reinigung der Pikrinsäure. Bei der Darstellung großer Mengen von Pikrinsäure ergab sich, daß die Reinigung derselben mittels des Kalisalzes ganz unpraktisch ist. Das pikrinsaure Kali krystallisirt bei der geringsten Abkühlung heraus, so daß die Filter sich verstopfen, selbst wenn man den Trichter von außen warm hält und die Operation sehr langwierig und mühsam wird. Da der pikrinsaure Kalk sehr löslich ist, so erschien es als wahrscheinlich, daß dieses Salz zur Reinigung der Pikrinsäure benutzt werden könne, was auch bereits vorgeschlagen ist. Bei Versuchen stellte sich aber heraus, daß er sich auch für den vorliegenden Zweck nicht eignet, denn es entsteht ein basisches Salz, welches mit dem Ueberschuß des Kalkes zu Boden fällt und großen Verlust veranlaßt. Ein vorzügliches Mittel zur Reinigung der Pikrinsäure bildet dagegen die Unlöslichkeit der pikrinsauren Alkalien in kalten alkalischen Flüssigkeiten. Die rohe Pikrinsäure wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, indem man einen Ueberschuß desselben vermeidet, da er harzige Substanzen auflösen würde. Die heiße Lösung wird filtrirt, was leicht von statten geht, worauf man in dieselbe einige reine Krystalle von kohlensaurem Natron bringt. Beim Erkalten krystallisirt dann das pikrinsaure Natron fast eben so vollständig aus, als das Kalisalz gethan hätte. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas kohlensaurem Kali noch mehr Pikrinsäure abgeschieden werden. Bei der Zersetzung der pikrinsauren Alkalien behufs Abscheidung der Säure muß Schwefelsäure und nicht, wie gewöhn-

lich angegeben wird, Salzsäure verwendet werden, weil ein mäßiger Ueberschuß von Schwefelsäure diejenige Portion Pikrinsäure, welche sonst in der Mutterlauge gelöst bleiben würde, zum großen Theil niederschlägt. Ein Ueberschuß von Säure ist schon deshalb nothwendig, weil sonst ein Theil des pikrinsauren Salzes der Zersetzung entgeht. Um die Säure ganz rein zu erhalten, ist es übrigens angemessen, sie zuletzt aus Alkohol krystallisiren zu lassen. (The chemical News vom 4. Januar 1862.)



Muspratt Farbenfabrikation.

Tee